

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012958

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C23C 2/06

C23C 2/28

C23C 2/40

(21)Application number : 2000-212591

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 13.07.2000

(72)Inventor : TAIRA SHOICHIRO

SUGIMOTO YOSHIHARU

INAGAKI JUNICHI

IMOKAWA TORU

NOMURA SHUJI

SAKURAI MICHITAKA

YAMASHITA MASAACKI

OKUDE SHINYA

SATO KAORU

(30)Priority

Priority number : 11201708

Priority date : 15.07.1999

Priority country : JP

2000122280

24.04.2000

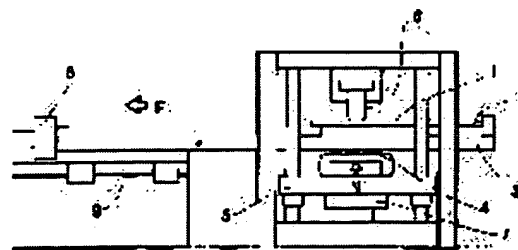
JP

(54) ALLOYED HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alloyed hot-dip steel sheet superior in a sliding property at press forming, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The alloyed hot-dip galvanized steel sheet has a flat part on a surface plated with a iron-zinc alloy and an oxide layer of 10 nm or thicker on the surface of a the flat part. In addition, an area factor of the flat part on the surface plated with the iron-zinc alloy is 20-80%, and the plated layer principally consists of  $\delta$ 1 phase and



includes  $\zeta$  phase. The method for manufacturing the alloyed hot-dip galvanized steel sheet comprises subjecting a steel sheet to the hot-dip galvanizing, alloying it with a heat treatment, subjecting it to a temper rolling, and forming an oxide layer on the plated surface.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3675313

[Date of registration] 13.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PAT-NO: JP02002012958A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002012958 A

TITLE: ALLOYED HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET AND ITS  
MANUFACTURING METHOD

PUBN-DATE: January 15, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAIRA, SHOICHIRO	N/A
SUGIMOTO, YOSHIHARU	N/A
INAGAKI, JUNICHI	N/A
IMOKAWA, TORU	N/A
NOMURA, SHUJI	N/A
SAKURAI, MICHITAKA	N/A
YAMASHITA, MASAACKI	N/A
OKUDE, SHINYA	N/A
SATO, KAORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NKK CORP	N/A

APPL-NO: JP2000212591

APPL-DATE: July 13, 2000

PRIORITY-DATA: 11201708 ( July 15, 1999) , 2000122280 ( April 24, 2000)

INT-CL (IPC): C23C002/06, C23C002/28 , C23C002/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alloyed hot-dip steel sheet superior in a sliding property at press forming, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The alloyed hot-dip galvanized steel sheet has a flat part on a surface plated with a iron-zinc alloy and an oxide layer of 10 nm or thicker on the surface of a the flat part. In addition, an area factor of the flat part on the surface plated with the iron-zinc alloy is 20-80%, and the plated layer principally consists of  $\delta$  phase and includes  $\zeta$  phase. The method

for manufacturing the alloyed hot-dip galvanized steel sheet comprises  
subjecting a steel sheet to the hot-dip galvanizing, alloying it with a heat  
treatment, subjecting it to a temper rolling, and forming an oxide layer on the  
plated surface.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having a flat part on an iron-zinc alloy plating front face, and thickness having an oxide layer 10nm or more on the surface of the flat part.

[Claim 2] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 characterized by the rate of area of said flat part in an iron-zinc alloy plating front face being 20 - 80%.

[Claim 3] An alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given in claims 1 and 2 characterized by for an iron-zinc alloy plating layer mainly consisting of a delta plane 1, and including zeta phase.

[Claim 4] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 to 3 characterized by for zeta phase existing in the surface of the iron-zinc alloy plating layer of one side of a steel plate, and forming at least the alloy phase whose remainder is delta plane 1.

[Claim 5] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 to 4 characterized by the X diffraction peak ratio (zeta/delta) of zeta phase and delta plane 1 in an iron-zinc alloy plating layer being 0.2 or more.

[Claim 6] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 to 5 characterized by the rate of zeta phase area of an iron-zinc alloy plating layer front face being 10% or more.

[Claim 7] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface after facing manufacturing an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 to 6, giving hot dip zincing to a steel plate, alloying by heat-treatment further and performing temper rolling.

[Claim 8] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 7 characterized by forming an oxide layer in a plating surface by making a hot steam contact after performing temper rolling.

[Claim 9] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 7 characterized by forming an oxide layer in a plating surface by heating in the ambient atmosphere of 20% or more of oxygen densities after performing temper rolling.

[Claim 10] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 7 characterized by forming an oxide layer in a plating surface by making the water solution containing an oxidizer contact after performing temper rolling.

[Claim 11] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 7 characterized by forming an oxide layer in a plating surface by repeating the processing dried immediately after making water contact an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and performing it after performing temper rolling.

[Claim 12] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 11 characterized by the temperature of the water made to contact an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet being 50 degrees C or more after performing temper rolling.

[Claim 13] The manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given in claims 11 and 12 characterized by repeating the above-mentioned processing 3 times or more after

performing temper rolling.

[Claim 14] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 7 characterized by forming an oxide layer in a plating surface by making an acidic solution contact after performing temper rolling.

[Claim 15] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 14 characterized by the above-mentioned acidic solutions being pH of 1 more than, and the temperature of 50 degrees C or more.

[Claim 16] The manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given in claims 14 and 15 characterized by rinsing with high temperature hot water 50 degrees C or more after making the above-mentioned acidic solution contact.

[Claim 17] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 14 to 16 characterized by the above-mentioned acidic solution being an acidic solution containing Fe and Zn ion.

[Claim 18] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 17 characterized by the acidic solution containing Fe and Zn ion being a bath containing one sort in the sulfate of Fe and Zn, a nitrate, and a chloride, or two sorts or more.

[Claim 19] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 7 to 18 characterized by forming an oxide layer in a plating surface after activating a front face by removing the oxide layer generated at the time of alloying processing after performing temper rolling.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the sliding nature at the time of press forming, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is excellent in weldability and paintwork as compared with a galvanized steel sheet, it is widely used in the extensive field focusing on the automobile car-body application. Press forming is performed to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in such an application, and use is presented with it. However, an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has the fault that press-forming nature is inferior compared with cold rolled sheet steel. It is because this has the large sliding friction of the alloying hot-dipping steel plate in press metal mold compared with cold rolled sheet steel. That is, an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet stops being able to flow into press metal mold easily due to a part with the large sliding friction in metal mold and a bead, and fracture of a steel plate tends to take place.

[0003] An alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet makes a Fe-Zn alloy phase form, when heat-treatment is performed and the alloying reaction which Fe in a steel plate and Zn in a plating layer diffuse arises, after giving a galvanization to a steel plate. This Fe-Zn alloy phase is a coat which consists of gamma phase, a delta plane 1, and a zeta phase, and it usually has the inclination to be the order of a gamma phase ->delta plane 1 ->zeta phase, and for a degree of hardness and the melting point to fall as Fe concentration becomes low. For this reason, the coat of the quantity Fe concentration to which it is a high degree of hardness, and the melting point is high and adhesion cannot happen from a viewpoint of sliding nature easily is effective, and the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which thinks press-forming nature as important is manufactured by slight height in the average Fe concentration in a coat.

[0004] However, in the coat of high Fe concentration, it exfoliates from an interface at the time of processing that gamma phase hard [ to a plating-steel plate interface ] and weak against it is easy to be formed. It has the phenomenon to carry out and the problem which the so-called powdering tends to produce. For this reason, since it is compatible in sliding nature and powdering-proof nature as shown in JP,1-319661,A, the approach of giving hard Fe system alloy to the upper layer by technique, such as electroplating, as the second layer is taken.

[0005] If it considers as the approach of raising the press-forming nature at the time of zinc system plating steel plate use, the approach of applying a hyperviscous lubricating oil is used widely. However, by this approach, the paint defect by poor cleaning occurs in a painting process for the high viscosity of a lubricating oil, and there are problems, like the press engine performance becomes unstable with the oil piece at the time of a press. Therefore, it is requested strongly that own press-forming nature of alloying hot dip zincing should be improved.

[0006] As an approach of solving the above-mentioned problem, the technique which is made to form in the front face of a zinc system plating steel plate the oxide film which makes ZnO a subject by

performing electrolysis processing, immersion processing, spreading oxidation treatment, or heat-treatment, and raises weldability or workability is indicated to JP,53-60332,A and JP,2-190483,A.

[0007] JP,4-88196,A forms in the front face of a zinc system plating steel plate the oxide film which made P oxide the subject by immersing a plating steel plate in the water solution of pH 2-6 including sodium phosphate 5 - 60 g/l, performing electrolysis processing, or applying the above-mentioned water solution, and is indicating the technique which raises press-forming nature and chemical conversion nature.

[0008] JP,3-191093,A is indicating the technique which raises press-forming nature and chemical conversion nature by making nickel oxide generate on the front face of a zinc system plating steel plate by electrolysis processing, immersion processing, spreading processing, spreading oxidation treatment, or heat-treatment.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the above-mentioned advanced technology is applied to an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, it is stabilized and the improvement effect of press-forming nature cannot be acquired. As a result of this invention persons' performing examination detailed about the cause, it found that it was the cause that that surface reactivity is inferior in an alloying hot-dipping steel plate when aluminum oxide exists and surface irregularity are large. That is, when the advanced technology is applied to an alloying hot-dipping steel plate, since surface reactivity is low, even if it performs electrolysis processing, immersion processing, spreading oxidation treatment, heat-treatment, etc., it is difficult to form a predetermined coat in a front face, and thickness will become thin in a reactant low part, i.e., a part with many amounts of aluminum oxides. Moreover, although it becomes surface heights to contact press metal mold and directly at the time of press molding since surface irregularity is large, the sliding friction in the contact section of the thin part and the metal mold of thickness becomes large among heights, and the improvement effect of press-forming nature is not fully acquired.

[0010] This invention improves the above-mentioned trouble and aims at offering the alloying hot-dipping steel plate excellent in the sliding nature at the time of press forming, and its manufacture approach.

[0011]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned technical problem should be solved, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons are controlling the oxide layer thickness of the flat part surface which exists in an alloying hot-dipping steel plate front face, and did the knowledge of the press-forming nature which stabilized and was excellent being obtained.

[0012] The above-mentioned flat part of an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face exists as heights as compared with a perimeter. It is stabilized and actually contacting press metal mold at the time of press forming can improve press-forming nature, if the sliding friction in this flat part is made small, since this flat part serves as a subject. In order to make small the sliding friction in this flat part, it is effective to prevent the adhesion of a plating layer and metal mold, and, for that purpose, it is effective to form a hard and high-melting coat in the front face of a plating layer. As a result of advancing examination from this viewpoint, when it is effective to control the oxide layer thickness of a flat part surface and it controlled the oxide-film thickness of a flat part surface in this way, it found out that the adhesion of a plating layer and metal mold did not arise, but good sliding nature was shown also by the coat to which zeta phase exists in a surface. Thus, there is no possibility of producing powdering in the coat by which zeta phase exists in a surface at the time of press forming since there is little abundance of gamma phase, and it is very advantageous.

[0013] Moreover, it found out that an oxide layer could be given to homogeneity on the plating steel plate front face that an oxide layer can be given to homogeneity on a plating steel plate front face, and by making the solution which diluted said iron-zinc alloy plating bath contact by being immersed in an iron-zinc alloy plating bath which is used for control of such oxide-film thickness in case the upper plating is performed to an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet by no energizing, and giving hot water rinsing immediately after. Furthermore, as a result of advancing examination, also when acidic



solutions, such as a sulfuric acid, a nitric acid, and a hydrochloric acid, were made to contact, it found out that the same effectiveness was acquired.

[0014] Moreover, as for the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to which the galvanization was given to the steel plate and alloying was further given by heat-treatment, temper rolling is usually performed for quality-of-the-material reservation. It found out that it was effective to control oxide layer thickness by it after temper rolling since a flat part is formed in a plating surface of contact on the roll at the time of this temper rolling.

[0015] This invention is made based on the above knowledge, and the summary is as follows.

[0016] The 1st invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having a flat part on an iron-zinc alloy plating front face, and thickness having an oxide layer 10nm or more on the surface of the flat part.

[0017] The 2nd invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the rate of area of said flat part in an iron-zinc alloy plating front face being 20 - 80% in the 1st invention.

[0018] The 3rd invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by for an iron-zinc alloy plating layer mainly consisting of a delta plane 1, and including zeta phase in the 1st and 2nd invention.

[0019] In the 1st - the 3rd invention, at least, zeta phase exists in the surface of the iron-zinc alloy plating layer of one side of a steel plate, and the 4th invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming the alloy phase whose remainder is delta plane 1.

[0020] The 5th invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the X diffraction peak ratio (zeta/delta) of zeta phase and delta plane 1 in an iron-zinc alloy plating layer being 0.2 or more in the 1st - the 4th invention.

[0021] The 6th invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the rate of zeta phase area of an iron-zinc alloy plating layer front face being 10% or more in the 1st - the 5th invention.

[0022] After it faces the 7th invention manufacturing an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given in the 1st - the 6th invention, and it gives hot dip zincing to a steel plate, and it alloys it by heat-treatment further and it performs temper rolling, it offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface.

[0023] In the 7th invention, the 8th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface by making a hot steam contact, after performing temper rolling.

[0024] In the 7th invention, the 9th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface by heating in the ambient atmosphere of 20% or more of oxygen densities, after performing temper rolling.

[0025] In the 7th invention, the 10th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface by making the water solution containing an oxidizer contact, after performing temper rolling.

[0026] In the 7th invention, the 11th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface by repeating the processing dried immediately after making water contact an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and performing it, after performing temper rolling.

[0027] In the 11th invention, the 12th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the temperature of the water made to contact an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet being 50 degrees C or more, after performing temper rolling.

[0028] In the 11th and 12 invention, the 13th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by repeating the above-mentioned processing 3 times or more, after performing temper rolling.

[0029] In the 7th invention, the 14th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface by making an acidic solution contact, after performing temper rolling.

[0030] The 15th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the above-mentioned acidic solutions being pH of 1 more than, and the temperature of 50 degrees C or more in the 14th invention.

[0031] In the 14th and 15 invention, after contacting the 16th invention to the above-mentioned acidic solution, it offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by rinsing with high temperature hot water 50 degrees C or more.

[0032] The 17th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the above-mentioned acidic solution being an acidic solution containing Fe and Zn ion in the 14-16th invention.

[0033] The 18th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the acidic solution containing Fe and Zn ion being a bath containing one sort in the sulfate of Fe and Zn, a nitrate, and a chloride, or two sorts or more in the 14-17th invention.

[0034] In the 7-18th invention, the 19th invention offers the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by forming an oxide layer in a plating surface, after activating a front face by removing the oxide layer generated at the time of alloying processing after performing temper rolling.

[0035]

[Embodiment of the Invention] Although it heats further and alloying processing is performed in the case of manufacture of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet after giving hot dip zincing to a steel plate, irregularity exists in an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face according to the reactant difference of the steel plate-plating interface at the time of this alloying processing. However, after alloying processing, temper rolling is performed for quality-of-the-material reservation, a plating front face is graduated and irregularity is usually eased by contact on the roll at the time of this temper rolling. Therefore, at the time of press molding, the force required for metal mold to crush the heights on the front face of plating can decline, and a sliding property can be raised.

[0036] Since the flat part of an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face is a part which metal mold contacts directly at the time of press forming, as for it, it is important for improvement in sliding nature that hard [ which prevents adhesion with metal mold ], and the high-melting matter exist. In order for a surface to serve as delta plane 1 completely although it is effective for improvement in sliding nature if it is the coat of delta1 single phase which does not contain zeta phase in a surface at this point, alloying processing must be performed so that Fe concentration in a coat may become high, consequently gamma phase weak against a plating-steel plate interface hard generates thickly, and in case it is press forming, there is a problem which is easy to produce powdering. On the other hand, in order to prevent powdering, when alloying processing to which gamma phase becomes thin is performed, zeta phase remains on a surface and there is a problem inferior to sliding nature.

[0037] Although especially Fe concentration and aluminum concentration of a plating coat of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet used by this invention are not specified from this viewpoint, the structure which mainly consists of a delta plane 1 and contains zeta phase further as a plating layer is ideal.

[0038] It is effective in improvement in a sliding property to make an oxide layer exist in a surface on the other hand, in order that an oxide layer may prevent adhesion with metal mold also by the coat in which zeta phase remains. Furthermore, if zeta phase exists in a plating coat front face, since surface reactivity will increase, an oxide layer can be made to generate to a flat part effectively as compared with the case where a front face is delta1 single phase. At the time of actual press forming, a surface oxide is worn out, and since it is shaved off, when the touch area of metal mold and a work material is large, existence of an oxide film thick enough is required for it. Although the oxide layer is formed in the plating front face by heating at the time of alloying processing, since most was destroyed by contact on the roll at the time of temper rolling and the new field is exposed, in order to obtain good sliding nature, a thick oxide layer must be formed before temper rolling. Moreover, since destruction of the oxide layer produced at the time of temper rolling is unavoidable even if it makes a thick oxide layer form before temper rolling, taking this into consideration, the oxide layer of a flat part exists in an

ununiformity, and cannot stabilize for it and obtain good sliding nature.

[0039] For this reason, to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which temper rolling was performed, especially a plating surface flat part, if processing which forms an oxide layer is performed to homogeneity, good sliding nature can be obtained stably.

[0040] As the technique of giving an oxide film to a plating surface flat part, the method of contacting a steel plate with a hot steam is effective. Since contact to a neutral solution is easy to generate a zinc system oxide and a reaction also advances quickly in the state of an elevated temperature, zinc is because an oxide layer required for improvement in sliding nature in a short time can be made to form. Moreover, even if it heat-treats in the ambient atmosphere of 20% or more of oxygen densities, an oxide layer can be made to form in a surface. Thus, if the water solution containing an oxidizer is made to contact when a facility top is impossible for blasting and heat-treatment of a steam or, an oxide layer can be made to form also at the comparatively low temperature of ordinary temperature extent.

[0041] In addition to said technique, an oxide film can be given to a plating surface flat part by the following technique. That is, if the processing dried immediately after making an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet contact water is repeated and is performed, an oxide layer can be effectively formed in a plating surface flat part. Although it is not clear about this oxide stratification mechanism, zinc tends to generate a zinc system oxide by contact to a neutral solution, and is considered because the generation reaction of an oxide is promoted by making air contact further. The generation reaction of an oxide layer is slow in the temperature of the water made to contact an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet being less than 50 degrees C, and in order to have to make it contact for a long time, the temperature of water needs to be 50 degrees C or more. Moreover, since it is difficult to obtain improvement in sliding nature stably since formation of the oxide layer to a plating surface flat part is [ that it is not enough and ] uneven as the count of a repeat of processing of contact in water and desiccation is less than 3 times, it is necessary to perform the above-mentioned processing repeatedly 3 times or more.

[0042] Moreover, an oxide layer can be formed in a plating surface flat part by contacting an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to an acidic solution, and performing hot water rinsing and desiccation further. Although it is not clear about this oxide stratification mechanism, it can think as follows. If an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is contacted to an acidic solution, the dissolution of zinc will arise on a plating surface. In the case of the dissolution of this zinc, since generating of hydrogen arises in coincidence, pH of the liquid in a plating surface rises and it becomes easy to generate a zincky hydroxide. Furthermore, if high temperature hot water performs hot water rinsing of a plating steel plate, the generation reaction of this hydroxide will be promoted and it will be thought that an oxide can be easily formed in a plating surface.

[0043] Since it will be hard coming to generate an oxide although the dissolution of zinc is promoted if pH of the acidic solution used for the above-mentioned processing is too low, it is required to be one or more pH. On the other hand, since the reaction rate of the zinc dissolution will become low if pH is too high, as for pH of liquid, it is desirable that it is five or less. Moreover, since the dissolution of zinc and the generation reaction rate of an oxide become it slow that solution temperature is less than 50 degrees C, solution temperature needs to be 50 degrees C or more. It is required for coincidence for the temperature of the high temperature hot water used for hot water rinsing to be also 50 degrees C or more.

[0044] As an acidic solution used for the above-mentioned processing, the acidic solution containing Fe and Zn ion can be used. When the liquid containing Fe and Zn ion is used, it is effective in dispersion in coefficient of friction after oxidation treatment decreasing, and since these are components contained in the plating coat, even if these components remain in a plating front face, they do not have a bad influence. An iron-zinc alloy plating bath can also be used as an acidic solution containing Fe and Zn ion. In order to give electroplating of iron-zinc especially to the upper layer, when the electroplating facility is held at the process after alloying processing, the same effectiveness can be acquired by carrying out plate leaping of the steel plate by no energizing. As an acidic solution containing Fe and Zn ion, the solution containing iron and a zincky sulfate, a nitrate, and a chloride can be used, and there is

especially no limit in the concentration that what is necessary is just to enter within limits which pH of liquid mentioned above.

[0045] Moreover, when using an iron-zinc alloy plating bath as an acidic solution containing Fe and Zn ion, it is effective in forming an oxide layer in a plating surface flat part to also make said diluted liquid contact. Although it is not clear about this oxide stratification mechanism, it can think as follows. Since an iron-zinc alloy plating bath is acidity, if an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is immersed, on a plating surface, the dissolution of zinc will produce it. In the case of the dissolution of this zinc, since generating of hydrogen arises in coincidence, pH of the liquid in a plating surface rises and it becomes easy to generate a zincky hydroxide. Although it is necessary to raise further removal of the liquid with which it remained for preventing that fault etching of the galvanization surface is carried out, and surface pH, and to promote generation of a zincky hydroxide since pH of liquid is low when the usual iron-zinc alloy plating bath is made to contact There is also no possibility that fault etching of the galvanization surface may be carried out since pH of liquid is high when the diluted plating liquid is made to contact, and there is an advantage in which the dissolution of little zinc can also form an oxide layer comparatively easily since pH of the liquid in a plating surface rises easily. Since it will be hard coming to generate zincky lytic reaction from a viewpoint which prevents fault etching if it dilutes too much although it is required to be 100 or more times, as for the dilution ratio of liquid, it is desirable that they are 10000 or less times.

[0046] As mentioned above, before forming an oxide layer, it is more effective if the oxide layer which remained on the surface is removed. This remains the part, although the surface oxide is destroyed by contact on the roll at the time of temper rolling, and it is because surface reactivity is uneven. Although the technique removed mechanically [ polish etc. ] and the technique chemically removed by processing by immersion or the spray to lye can be considered as the technique of removing the oxide layer which remained on the surface, there is no limit in the technique that the surface oxide layer should just be removed by subsequent oxidation treatment.

[0047] The oxide layer in this invention is a layer which consists of one or more sorts of oxides, hydroxides, etc. of a metallic element of Zn, Fe, aluminum, and others.

[0048] Here, although the coat by which zeta phase remains on a surface shows the thing of a coat which can check existence of zeta phase in the photograph which observed the plating front face by SEM etc., it can define by two kinds of approaches as follows. One is an approach by the X diffraction, and out of the X diffraction peak on the front face of plating, although the background value was lengthened, respectively from  $d = 1.900$  (zeta phase) and the peak intensity corresponding to  $d = 1.990$  (delta plane 1), with [ \*\* ] 0.2 [ or more ], it can be considered to be the coat in which zeta phase remains to the value of a ratio (zeta/delta). Moreover, the coat of zeta phase to the whole photograph in which zeta phase remains comparatively (rate of area) also in 10% or more of thing can be considered by making into zeta phase that whose configuration is a columnar crystal to the photograph which photoed the SEM image on the front face of plating. However, since it is difficult to judge from a configuration when the part crushed by pressure regulation etc. exists in a plating front face, suppose such a part that the rate of area is calculated by excepting beforehand. the coat in which zeta phase remains -- the above, although it can discern by any approach Although existence of zeta phase may be partially checked for the rate of area of less than 0.2 and zeta phase by less than 10% of coat, zeta/delta Since the whole is the coat of delta plane 1 mostly, although adhesion with metal mold is prevented as compared with the coat in which zeta phase remains and sliding nature improves, it is possible to be conversely inferior to powdering-proof nature.

[0049] Although the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in which good sliding nature is shown by setting oxide layer thickness in the flat part of a plating surface to 10nm or more is obtained, it is more effective if oxide layer thickness is set to 20nm or more. This is for remaining, even when a surface oxide layer is worn out, and not causing the fall of sliding nature in press-forming processing to which the touch area of metal mold and a workpiece becomes large. On the other hand, since it will become difficult for surface reactivity to fall extremely and to form a chemical conversion coat if it exceeds 200nm although especially the upper limit of oxide layer thickness is not established, it is

desirable to be referred to as 200nm or less.

[0050] In addition, it can ask for the thickness of the oxide layer on the front face of a flat part with the Auger electron spectroscopy (AES) combined with Ar ion sputtering. In this approach, after carrying out a spatter by the given thickness, a presentation in that depth can be searched for by relative sensibility factor amendment from the spectral intensity of each element of the measuring object. After the content of O resulting from an oxide or a hydroxide serves as maximum in a certain depth (this may be the outermost layer), it decreases and becomes fixed. The content of O makes the thickness of an oxide the depth used as one half of the sums of maximum and constant value in a location deeper than maximum.

[0051] Here, as for the rate of area of the flat part in a plating front face, considering as 20 - 80% is desirable. At less than 20%, since a touch area with the metal mold in the part (crevice) except a flat part becomes large and the rate of area of the flat part which can control oxide thickness certainly among the area which actually contacts metal mold becomes small, the improvement effect of press-forming nature becomes small. Moreover, the part except a flat part has the role which holds a press oil at the time of press molding. Therefore, if the rate of area of the part except a flat part becomes less than 20%, at the time of press forming, it will lifting-come to be easy of an oil piece, and the improvement effect of press-forming nature will become small (if the rate of area of a flat part exceeds 80%).

[0052] In addition, the flat part on the front face of plating is easily identifiable by observing a front face with an optical microscope or a scanning electron microscope. It can ask for the rate of area of the flat part in a plating front face by carrying out image analysis of the above-mentioned microphotography.

[0053] Although it is required to be related for manufacturing the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet concerning this invention, and to add aluminum during a plating bath, especially alloying element components other than aluminum are not limited. That is, even if Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, nickel, Ti, Li, Cu, etc. are contained or added other than aluminum, the effectiveness of this invention is not spoiled.

[0054] Moreover, even if S, N, P, B, Cl, Na, Mn, calcium, Mg, Ba, Sr, Si, etc. are incorporated in an oxide layer by containing an impurity in the processing liquid used for oxidation treatment etc., the effectiveness of this invention is not spoiled.

[0055]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

(Example 1) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the plating coat of plating coating weight 60 g/m<sup>2</sup> and predetermined Fe concentration was formed by the alloying hot-dip-zincing method of a conventional method, and temper rolling was performed further. Under the present circumstances, the rate of area of the flat part in a front face was changed by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, in order to form an oxide layer in the surface of a flat part, two kinds of processings as follows were performed.

[0056] ((A) The formation approach) The above-mentioned alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is immersed in the hydrogen-peroxide-solution solution of sulfuric-acid acidity of pH3. Temperature of 50 degrees C. Various concentration of a hydrogen peroxide is changed and the oxide layer thickness in a flat part is adjusted.

[0057] ((B) The formation approach) The above-mentioned alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is immersed in the sodium-nitrate water solution of sulfuric-acid acidity of pH2, and it is cathode electrolysis. Temperature of 50 degrees C. Various current density and resistance welding times are changed, and the oxide layer thickness in a flat part is adjusted.

[0058] Subsequently, measurement and the press formability test of Fe concentration in a plating coat, the rate of area of a flat part, and oxide layer thickness were performed about the specimen produced as mentioned above. Measurement of the oxide layer thickness of a flat part and a press formability test were performed as follows.

[0059] (1) After measuring the content (at%) of each element of a flat part and carrying out Ar sputtering by predetermined Mr. Fukushima succeeding with the thickness measurement Auger electron spectroscopy (AES) of an oxide layer, presentation distribution of each element of the depth direction was measured by measuring content of each element in a plating coat by AES, and repeating this. After

the content of O resulting from an oxide and a hydroxide serves as max in a certain depth, it decreases and becomes fixed. The content of O made the thickness of an oxide the depth used as one half of the sums of maximum and constant value in the location deeper than maximum. The thickness of the oxide of two or more flat parts (n= 3) chosen as arbitration was measured, and the average was calculated. In addition, Ar sputtering for 30 seconds was performed as conditioning, and the contamination layer on the front face of a test specimen was removed.

[0060] (2) Press-forming nature evaluation trial (coefficient-of-friction measurement trial)

In order to evaluate press-forming nature, it is the following, and coefficient of friction of each test specimen was made and measured.

[0061] Drawing 1 is the outline front view showing a coefficient-of-friction measuring device. As shown in this drawing, the coefficient-of-friction test sample 1 extracted from the test specimen is fixed to the sample base 2, and the sample base 2 is being fixed to the top face of the slide table 3 in which horizontal migration is possible. The slide table susceptor 5 which has the roller 4 which touched this and which can be moved up and down is formed in the inferior surface of tongue of a slide table 3, and the 1st load cell 7 for measuring the load N with \*\* to the coefficient-of-friction test sample 1 by the bead 6 is attached in the slide table susceptor 5 by pushing up this. The 2nd load cell 8 for measuring the sliding drag force F for moving a slide table 3 horizontally in the condition of having made the above-mentioned pressing force acting is attached in one edge of a slide table 3. in addition -- as a lubricating oil -- the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make -- it examined by applying NOx last 550HN to the front face of a sample 1.

[0062] Drawing 2 and 3 are the outline perspective views showing the configuration and dimension of the used bead. The inferior surface of tongue of a bead 6 slides in the condition of having been pushed against the front face of a sample 1. The bead inferior surface of tongue where the lower part of width of face of 10mm, sliding direction die length of 12mm of a sample, and the sliding direction both ends consists of curved surfaces of curvature 4.5mmR, and, as for the configuration of the bead 6 shown in drawing 2, a sample is forced has a flat surface with a width of face [ of 10mm ], and a sliding direction die length of 3mm. The bead inferior surface of tongue where the lower part of width of face of 10mm, sliding direction die length of 69mm of a sample, and the sliding direction both ends consists of curved surfaces of curvature 4.5mmR, and, as for the configuration of the bead 6 shown in drawing 3, a sample is forced has a flat surface with a width of face [ of 10mm ], and a sliding direction die length of 60mm.

[0063] The coefficient-of-friction measurement trial went by two conditions shown below.

(Conditions 1) It considered as forcing load N:400kgf and drawing rate (horizontal migration rate of slide table 3):100 cm/min of a sample using the bead shown in drawing 2.

(Conditions 2) It considered as forcing load N:400kgf and drawing rate (horizontal migration rate of slide table 3):20 cm/min of a sample using the bead shown in drawing 3.

[0064] The coefficient of friction  $\mu$  between a test specimen and a bead was computed by formula:  $\mu = F/N$ . A test result is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

供試体No.	酸化物層の 形成方法	めっきのFe濃度 (wt%)	平坦部の酸化物層厚さ (nm)	平坦部の面積率 (%)	摩擦係数		
					条件1	条件2	
発明例	1	A	10.3	16	2	0.153	0.183
	2	A	10.5	35	6	0.135	0.181
	3	A	10.2	28	10	0.135	0.181
	4	A	9.4	29	22	0.134	0.168
	5	A	11.2	22	38	0.136	0.168
	6	A	11.6	40	59	0.133	0.160
	7	A	10.8	16	80	0.150	0.159
	8	A	8.9	18	85	0.153	0.181
	9	A	13.0	26	100	0.138	0.187
	10	A	11.9	13	60	0.158	0.169
	11	A	9.0	14	55	0.153	0.165
	12	B	8.2	22	50	0.138	0.161
	13	B	10.6	68	55	0.133	0.162
	14	B	10.4	120	45	0.132	0.161
	15	B	12.5	220	50	0.132	0.162
	16	B	12.4	11	85	0.154	0.184
	17	B	11.0	13	14	0.155	0.181
比較例	1	処理なし	11.8	—	調質圧延なし	0.184	0.245
	2	処理なし	11.5	7	45	0.178	0.226
	3	A	9.8	9	42	0.171	0.214

[0066] The following matter is clear from the test result of Table 1.

- (1) The example 1 of a comparison is an example of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to which temper rolling is not performed, and is high. [ of coefficient of friction ]
- (2) Since formation processing of an oxide is not performed to the example 2 of a comparison after temper rolling, its thickness of an oxide is as thin as 7nm, and it is high. [ of coefficient of friction ]
- (3) Although formation processing of an oxide is performed to the example 3 of a comparison after temper rolling, since its thickness of the oxide in a flat part is smaller than the range of this invention, the improvement effect of coefficient of friction is hardly acquired.
- (4) Formation processing of an oxide is performed to the examples 1-17 of invention after temper rolling, the thickness of the oxide in a flat part is within the limits of this invention, and coefficient of friction is improved by 0.160 or less on conditions 1, and it is improved by 0.190 or less on conditions 2. Furthermore, since the rate of area of a flat part is within the limits which is 20 - 80%, the examples 4-7 of invention, and 10-15 have the large improvement effect of coefficient of friction on conditions 2, and 0.170 or less have been them.

[0067] (Example 2) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was changed by changing the surface rate of zeta phase ratio by changing alloying conditions, and changing the pressing-down load of temper rolling. Then, in order to make an oxide layer form in the surface of a flat part, two kinds of oxidation treatments (the formation approaches A and B) indicated in the example 1 were performed. Moreover, before the above-mentioned processing, it was immersed in the sodium-hydroxide water solution of pH12, and the oxide layer generated with heating at the time of alloying processing was removed.

[0068] Subsequently, measurement of Fe content in a plating coat, a zeta/delta value, the rate of zeta phase area, the rate of flat part area, and oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature were performed about the test specimen produced by the above-mentioned approach. Measurement of oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature were performed by the approach indicated in the example 1. A test result is shown in Table 2.

[0069]

[Table 2]

試験材 No.	酸化物層 形成方法	調質圧延後 アルカリ処理	めっき付着量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	めっき層中 Fe濃度(wt%)	$\zeta/\delta$	$\zeta$ 面積率 (%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部の 酸化膜厚(nm)	摩擦係数		備考
									条件1	条件2	
1	処理なし	なし	39.4	8.7	0.389	34.8	0	—	0.194	0.258	比較例1
2	処理なし	なし	43.5	8.9	0.422	36.8	43	6.2	0.189	0.244	比較例2
3	A	なし	42.2	8.8	0.353	26.5	38	7.5	0.192	0.230	比較例3
4	B	なし	48.8	9.4	0.390	24.8	49	7.9	0.190	0.239	比較例4
5	A	あり	41.5	8.5	0.304	38.8	10	12.6	0.165	0.233	本発明例1
6	B	あり	39.6	9.2	0.362	37.3	15	19.5	0.168	0.244	本発明例2
7	A	あり	42.6	7.6	0.637	28.8	86	13.1	0.167	0.236	本発明例3
8	B	あり	57.4	9.0	0.637	36.8	90	15.5	0.169	0.241	本発明例4
9	A	あり	46.1	7.9	0.427	40.8	46	16.5	0.139	0.231	本発明例5
10	A	あり	47.6	8.4	0.501	30.8	52	15.3	0.141	0.234	本発明例6
11	A	あり	39.1	8.5	0.225	22.0	38	14.7	0.142	0.229	本発明例7
12	B	あり	40.4	8.6	0.418	24.5	55	13.4	0.141	0.241	本発明例8
13	B	あり	43.1	8.4	0.381	18.5	50	17.1	0.139	0.237	本発明例9
14	B	あり	41.0	9.6	0.260	41.5	50	15.4	0.140	0.235	本発明例10
15	A	あり	43.5	9.7	0.264	27.3	46	30.5	0.135	0.173	本発明例11
16	A	あり	50.3	9.5	0.224	27.3	58	34.3	0.134	0.172	本発明例12
17	A	あり	40.6	9.0	0.262	26.3	54	31.5	0.128	0.164	本発明例13
18	A	あり	40.2	9.5	0.339	33.0	54	33.0	0.124	0.176	本発明例14
19	A	あり	42.4	8.4	0.530	24.3	50	51.8	0.125	0.178	本発明例15
20	A	あり	46.5	8.2	0.442	30.8	45	82.6	0.125	0.171	本発明例16
21	A	あり	44.0	8.7	0.428	27.0	53	167.5	0.126	0.165	本発明例17
22	B	あり	47.9	9.4	0.314	26.8	45	46.1	0.124	0.166	本発明例18
23	B	あり	44.2	8.8	0.316	30.3	50	52.8	0.125	0.166	本発明例19
24	B	あり	40.3	8.4	0.401	19.4	49	44.4	0.131	0.162	本発明例20
25	B	あり	39.9	8.5	0.285	17.9	67	47.8	0.127	0.166	本発明例21
26	B	あり	41.9	9.2	0.315	16.5	57	82.8	0.133	0.169	本発明例22
27	B	あり	43.7	9.4	0.288	24.5	60	112.5	0.132	0.169	本発明例23
28	B	あり	48.8	9.6	0.315	32.5	54	126.5	0.129	0.162	本発明例24

[0070] As shown in Table 2, when surface oxide-film thickness and the surface rate of flat part area are in this invention within the limits (examples 5-24 of this invention) The zeta/delta value and the rate of zeta phase area were high, also by the coat to which zeta phase exists in a surface clearly, all of coefficient of friction of conditions 1 are very low values, when oxide-film thickness was still as thicker as 20nm or more (examples 11-24 of this invention), coefficient of friction of conditions 2 also became a low value, and it showed the still better sliding property. On the other hand, the example of a comparison (examples 1-4 of a comparison) for which surface oxide-film thickness separates from this invention range showed the value with any high coefficient of friction, and the sliding property fell. On the other hand, although coefficient of friction of conditions 1 fell slightly when the rate of flat part area separated from this invention within the limits (examples 1-4 of this invention) even if surface oxide-film thickness was contained in this invention within the limits, coefficient of friction of conditions 2 did not fall at all, but there was no improvement effect of a sliding property.



[0071] On cold rolled sheet steel of 0.8mm of [example 3] board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was changed by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, in order to make an oxide layer form in the surface of a flat part, three kinds of oxidation treatments as follows were performed.

[0072] (The formation approach 1) The 100-degree C steam was sprayed on the above-mentioned alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet. Under the present circumstances, various blasting time amount was changed and the oxide layer thickness in a flat part was adjusted.

[0073] (The formation approach 2) The above-mentioned alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet was heat-treated in 250 degrees C and the ambient atmosphere of 40% of oxygen densities. Under the present circumstances, various heating time was changed and the oxide layer thickness in a flat part was adjusted.

[0074] (The formation approach 3) The above-mentioned alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet was immersed in 50 degrees C and the hydrogen-peroxide-solution solution of sulfuric-acid acidity of pH3. Under the present circumstances, various concentration of a hydrogen peroxide was changed and the oxide layer thickness in a flat part was adjusted.

[0075] Before the above-mentioned oxidation treatment, it was immersed in the sodium-hydroxide water solution of pH12, and the oxide layer generated with heating at the time of alloying processing was removed.

[0076] Subsequently, measurement of Fe content in a plating coat, the rate of flat part area, and oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature were performed about the test specimen produced by the above-mentioned approach. Measurement of oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature were performed by the approach indicated in the example 1. A test result is shown in Tables 3 and 4.

[0077]

[Table 3]

試験材No.	酸化物層 形成方法	調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
						条件1	条件2	
1	処理なし	なし	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	処理なし	なし	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	1	なし	11.2	38	8.1	0.178	0.230	比較例3
4	2	なし	10.4	49	7.9	0.173	0.239	比較例4
5	3	なし	9.8	40	7.4	0.175	0.233	比較例5
6	1	あり	9.9	10	12.6	0.164	0.244	本発明例1
7	2	あり	10.5	15	19.5	0.167	0.236	本発明例2
8	3	あり	10.6	14	22.4	0.163	0.241	本発明例3
9	1	あり	10.1	86	13.1	0.163	0.231	本発明例4
10	2	あり	8.9	90	15.5	0.166	0.234	本発明例5
11	3	あり	9.9	82	18.3	0.160	0.229	本発明例6
12	1	あり	11.5	51	16.5	0.132	0.241	本発明例7
13	2	あり	11.6	50	15.3	0.133	0.237	本発明例8
14	3	あり	10.0	50	14.7	0.130	0.235	本発明例9
15	1	あり	9.8	46	25.1	0.124	0.200	本発明例10
16	2	あり	11.1	58	24.8	0.132	0.195	本発明例11
17	3	あり	10.6	54	22.4	0.129	0.193	本発明例12

[0078]

[Table 4]

試験材No.	酸化物層 形成方法	調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
						条件1	条件2	
18	1	あり	10.9	54	31.0	0.134	0.176	本発明例13
19	1	あり	10.9	50	32.5	0.125	0.178	本発明例14
20	1	あり	8.8	45	46.2	0.136	0.171	本発明例15
21	1	あり	8.6	53	51.3	0.127	0.165	本発明例16
22	1	あり	9.5	45	62.2	0.124	0.166	本発明例17
23	1	あり	9.8	50	82.4	0.125	0.166	本発明例18
24	1	あり	10.4	49	125	0.138	0.162	本発明例19
25	2	あり	9.4	67	33.4	0.127	0.176	本発明例20
26	2	あり	10.5	67	30.6	0.133	0.179	本発明例21
27	2	あり	10.4	60	45.9	0.132	0.169	本発明例22
28	2	あり	10.6	54	53.3	0.129	0.162	本発明例23
29	2	あり	10.6	58	68.1	0.128	0.166	本発明例24
30	2	あり	9.3	58	81.0	0.131	0.168	本発明例25
31	2	あり	9.5	63	146	0.129	0.165	本発明例26
32	3	あり	10.4	85	38.1	0.128	0.177	本発明例27
33	3	あり	9.6	64	34.5	0.126	0.175	本発明例28
34	3	あり	10.2	38	42.5	0.131	0.169	本発明例29
35	3	あり	9.8	66	56.1	0.131	0.164	本発明例30
36	3	あり	10.2	59	60.3	0.129	0.170	本発明例31
37	3	あり	9.6	55	82.7	0.136	0.171	本発明例32
38	3	あり	10.4	56	131	0.127	0.166	本発明例33

[0079] As shown in Tables 3 and 4, alkali treatment removes a surface residual oxide as pretreatment. In the case (examples 7-33 of this invention) where an oxide layer is formed by the approach shown by this invention, and the surface rate of area and the oxide-film thickness of a flat part are in this invention within the limits All of coefficient of friction of conditions 1 were very low values, further, by 20nm or more and the case (examples 10-33 of this invention) of being thick, oxide-film thickness became a low value and coefficient of friction of conditions 2 also showed the still better sliding property. On the other hand, when alkali treatment and oxidation treatment were not performed (examples 1 and 2 of a comparison), coefficient of friction showed the very high value, and the sliding property fell. Moreover, although coefficient of friction fell a little in the case (examples 3-5 of a comparison) where surface oxide-film thickness separates from this invention within the limits even when oxidation treatment was performed, the improvement effect of a sliding property was small. Furthermore, although coefficient of friction of conditions 1 fell slightly when the rate of flat part area separated from this invention within the limits (examples 1-6 of this invention) even if it performed oxidation treatment and surface oxide-film thickness was contained in this invention within the limits, coefficient of friction of conditions 2 did not fall at all, but the improvement effect of a sliding property was smaller than the examples 7-33 of this invention.

[0080] On cold rolled sheet steel of 0.8mm of [example 4] board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was changed by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, the oxide layer was formed in the surface of a flat part by repeating the processing dried immediately after carrying out the spray of the steel plate to the filtered water of predetermined temperature for 5 seconds the number of predetermined times.

[0081] Before the above-mentioned processing, it was immersed in the sodium-hydroxide water solution of pH12, and the oxide layer generated with heating at the time of alloying processing was removed.

[0082] Subsequently, measurement of Fe content in a plating coat, the rate of flat part area, and oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature were performed about the test specimen produced by the above-mentioned approach. Measurement of oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature, and a coefficient-of-friction measurement test condition were carried out to the example 1 by the approach of a publication. A test result is shown in Tables 5 and 6.

[0083]

[Table 5]

試験材No.	水接触・乾燥処理		調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
	水温	繰り返し回数					条件1	条件2	
1	処理なし		なし	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	処理なし		なし	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	50°C	3回	なし	11.2	38	7.6	0.176	0.234	比較例3
4	50°C	5回	なし	10.4	49	7.5	0.171	0.241	比較例4
5	50°C	10回	なし	9.8	40	7.6	0.173	0.231	比較例5
6	30°C	3回	あり	11.1	58	6.1	0.169	0.238	比較例6
7	30°C	5回	あり	11.5	51	6.9	0.175	0.232	比較例7
8	30°C	10回	あり	11.6	50	7.4	0.174	0.234	比較例8
9	50°C	1回	あり	10.0	50	8.9	0.166	0.229	比較例9
10	50°C	2回	あり	9.8	46	9.6	0.164	0.236	比較例10
11	50°C	3回	あり	9.9	10	13.1	0.167	0.241	本発明例1
12	50°C	5回	あり	10.5	15	22.5	0.164	0.233	本発明例2
13	50°C	10回	あり	10.6	14	32.2	0.165	0.138	本発明例3
14	50°C	3回	あり	10.1	86	12.6	0.167	0.233	本発明例4
15	50°C	5回	あり	8.9	90	18.5	0.164	0.227	本発明例5
16	50°C	10回	あり	9.9	82	36.8	0.165	0.228	本発明例6
17	50°C	3回	あり	10.6	54	11.4	0.132	0.224	本発明例7
18	50°C	5回	あり	10.9	54	21.3	0.133	0.209	本発明例8
19	50°C	10回	あり	10.9	50	34.5	0.130	0.174	本発明例9
20	50°C	20回	あり	8.8	45	41.6	0.124	0.166	本発明例10

[0084]

[Table 6]

試験材No.	水接触・乾燥処理		調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
	水温	繰り返し回数					条件1	条件2	
21	60°C	3回	あり	9.6	34	13.4	0.138	0.221	本発明例11
22	60°C	5回	あり	9.4	63	22.1	0.137	0.205	本発明例12
23	60°C	10回	あり	10.6	46	30.4	0.136	0.175	本発明例13
24	60°C	20回	あり	9.7	60	42.2	0.132	0.164	本発明例14
25	70°C	3回	あり	8.6	53	16.7	0.132	0.221	本発明例15
26	70°C	5回	あり	9.5	45	25.9	0.129	0.205	本発明例16
27	70°C	10回	あり	9.8	50	37.9	0.134	0.171	本発明例17
28	70°C	20回	あり	10.4	49	49.1	0.125	0.163	本発明例18
29	80°C	3回	あり	9.4	60	19.1	0.136	0.209	本発明例19
30	80°C	5回	あり	9.4	51	28.1	0.129	0.198	本発明例20
31	80°C	10回	あり	9.1	52	39.5	0.131	0.168	本発明例21
32	80°C	20回	あり	9.8	48	45.1	0.129	0.165	本発明例22
33	90°C	3回	あり	8.9	69	20.3	0.130	0.199	本発明例23
34	90°C	5回	あり	9.4	49	30.9	0.127	0.177	本発明例24
35	90°C	10回	あり	9.2	62	39.7	0.127	0.170	本発明例25
36	90°C	20回	あり	9.5	54	50.4	0.125	0.163	本発明例26
37	100°C	3回	あり	9.4	67	26.5	0.136	0.200	本発明例27
38	100°C	5回	あり	10.5	57	34.1	0.127	0.177	本発明例28
39	100°C	10回	あり	10.4	60	43.7	0.124	0.165	本発明例29
40	100°C	20回	あり	10.6	54	55.4	0.125	0.161	本発明例30

[0085] As shown in Tables 5 and 6, alkali treatment removes a surface residual oxide as pretreatment. In the case (examples 7-30 of this invention) where an oxide layer is formed by the approach shown by this invention, and the surface rate of area and the oxide-film thickness of a flat part are in this invention within the limits All of coefficient of friction of conditions 1 were very low values, further, by 20nm or more and the case of being thick, oxide-film thickness became a low value and coefficient of friction of conditions 2 also showed the still better sliding property. On the other hand, when the repeat of the contact and desiccation to water was not performed after alkali treatment and temper rolling (examples 1 and 2 of a comparison), coefficient of friction showed the very high value, and the sliding property fell. Moreover, although coefficient of friction fell a little in the case (examples 3-10 of a comparison) where processing conditions separate from this invention within the limits even when the above-mentioned processing was performed, the improvement effect of a sliding property was small. Furthermore, although coefficient of friction of conditions 1 fell slightly when the rate of flat part area separated from this invention within the limits (examples 1-6 of this invention) even if processing conditions were included in this invention within the limits, coefficient of friction of conditions 2 did not fall at all, but the improvement effect of a sliding property was smaller than the examples 7-30 of this invention.

[0086] On cold rolled sheet steel of 0.8mm of [example 5] board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, after changing the rate of flat part area in a front face by changing the pressing-down load of temper rolling, immersion processing was succeedingly performed into predetermined temperature and a sulfuric-acid acidic solution predetermined [ pH ]. Moreover, immersion processing into the iron-zinc alloy plating bath containing a part, ferrous-sulfate 1.0 mol/l, and zinc-sulfate 0.1 mol/l was also performed. In addition, the dilute sulfuric acid was used for pH adjustment of a plating bath.

[0087] Before the above-mentioned processing, it was immersed in the sodium-hydroxide water solution of pH12, and the oxide layer generated with heating at the time of alloying processing was removed.

[0088] Subsequently, measurement of Fe content in a plating coat, the rate of flat part area, and oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature were performed about the test specimen produced by the above-mentioned approach. Measurement of oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature, and a coefficient-of-friction measurement test condition were carried out to the example 1 by the approach of a publication. A test result is shown in Tables 7 and 8.

[0089]

[Table 7]

試験材 No.	調質圧延後 アルカリ処理	酸性溶液			水洗 温度	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		溶液種	pH	温度					条件1	条件2	
1	なし	—	—	—	—	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	なし	—	—	—	—	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	なし	硫酸	2.0	50℃	50℃	11.2	38	7.8	0.178	0.234	比較例3
4	なし	硫酸	2.0	70℃	50℃	10.4	49	8.2	0.171	0.241	比較例4
5	なし	硫酸	2.0	70℃	70℃	9.8	40	7.9	0.173	0.231	比較例5
6	あり	硫酸	2.0	50℃	—	11.5	51	6.9	0.175	0.232	比較例6
7	あり	硫酸	0.1	50℃	50℃	11.6	50	8.1	0.174	0.234	比較例7
8	あり	硫酸	2.0	30℃	50℃	10.0	50	7.5	0.166	0.229	比較例8
9	あり	硫酸	2.0	50℃	30℃	9.8	46	8.1	0.164	0.236	比較例9
10	あり	硫酸	2.0	50℃	50℃	9.9	10	12.2	0.167	0.241	本発明例1
11	あり	硫酸	2.0	70℃	50℃	10.5	15	19.4	0.184	0.233	本発明例2
12	あり	硫酸	2.0	70℃	70℃	10.6	14	22.6	0.165	0.238	本発明例3
13	あり	硫酸	2.0	50℃	50℃	10.1	86	14.2	0.167	0.233	本発明例4
14	あり	硫酸	2.0	70℃	50℃	8.9	90	17.4	0.164	0.227	本発明例5
15	あり	硫酸	2.0	70℃	70℃	9.9	82	23.6	0.165	0.228	本発明例6
16	あり	硫酸	2.0	50℃	50℃	10.6	54	11.1	0.132	0.227	本発明例7
17	あり	硫酸	2.0	50℃	70℃	10.9	54	18.9	0.133	0.214	本発明例8
18	あり	硫酸	2.0	50℃	100℃	10.9	50	23.4	0.130	0.209	本発明例9
19	あり	硫酸	2.0	70℃	50℃	8.8	45	16.4	0.124	0.231	本発明例10
20	あり	硫酸	2.0	70℃	70℃	9.6	34	25.7	0.138	0.219	本発明例11
21	あり	硫酸	2.0	70℃	100℃	9.4	63	31.1	0.137	0.175	本発明例12
22	あり	硫酸	2.0	80℃	50℃	10.6	48	28.4	0.136	0.201	本発明例13
23	あり	硫酸	2.0	80℃	70℃	9.7	60	34.8	0.132	0.169	本発明例14
24	あり	硫酸	2.0	80℃	100℃	8.6	53	40.7	0.132	0.164	本発明例15

[0090]

[Table 8]

試験材 No.	調質仕延後 アルカリ処理	酸性溶液		水洗 温度	めっき液中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平均酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		溶液種	pH					条件1	条件2	
25	あり	硫酸	1.0	50°C	9.5	45	10.6	0.129	0.238	本発明例16
26	あり	硫酸	1.0	50°C	9.8	50	18.4	0.134	0.220	本発明例17
27	あり	硫酸	1.0	50°C	10.4	49	22.9	0.128	0.213	本発明例18
28	あり	硫酸	1.0	70°C	9.4	80	15.9	0.136	0.225	本発明例19
29	あり	硫酸	1.0	70°C	9.4	51	25.2	0.129	0.211	本発明例20
30	あり	硫酸	1.0	70°C	9.1	52	30.6	0.131	0.178	本発明例21
31	あり	硫酸	1.0	80°C	9.8	48	27.9	0.129	0.221	本発明例22
32	あり	硫酸	1.0	80°C	8.9	69	34.3	0.130	0.171	本発明例23
33	あり	硫酸	1.0	80°C	9.4	49	40.2	0.127	0.164	本発明例24
34	あり	硫酸	3.0	50°C	9.2	62	24.8	0.127	0.205	本発明例25
35	あり	硫酸	3.0	50°C	9.5	54	32.4	0.125	0.172	本発明例26
36	あり	硫酸	3.0	70°C	9.4	67	39.8	0.136	0.188	本発明例27
37	あり	硫酸	3.0	70°C	10.5	57	30.1	0.127	0.176	本発明例28
38	あり	硫酸	3.0	70°C	10.4	60	41.3	0.124	0.164	本発明例29
39	あり	硫酸	3.0	80°C	10.6	54	50.9	0.125	0.161	本発明例30
40	あり	硫酸	3.0	80°C	10.2	44	33.8	0.134	0.167	本発明例31
41	あり	硫酸	3.0	80°C	9.6	49	45.7	0.129	0.164	本発明例32
42	あり	硫酸	3.0	80°C	8.9	53	84.6	0.126	0.162	本発明例33
43	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	50°C	9.1	38	11.9	0.130	0.221	本発明例34
44	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	50°C	9.2	46	19.7	0.129	0.210	本発明例35
45	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	50°C	8.8	64	24.2	0.138	0.211	本発明例36
46	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	70°C	8.4	51	17.2	0.133	0.209	本発明例37
47	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	70°C	10.6	58	28.5	0.132	0.212	本発明例38
48	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	70°C	12.3	46	31.9	0.136	0.188	本発明例39
49	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	80°C	11.0	61	29.2	0.130	0.181	本発明例40
50	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	80°C	10.6	52	35.6	0.134	0.176	本発明例41
51	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	80°C	10.7	55	41.5	0.132	0.189	本発明例42

[0091] It was immersed into the acidic solution by the approach shown by this invention, and as shown in Tables 7 and 8, by the case (examples 7-42 of this invention) where the surface rate of area and the oxide-film thickness of a flat part are in this invention within the limits, all of coefficient of friction of conditions 1 were very low values, further, by 20nm or more and the case of being thick, oxide-film thickness became a low value and coefficient of friction of conditions 2 also showed the still better sliding property. On the other hand, when alkali treatment, immersion processing to an acidic solution, and rinsing by high temperature hot water were not performed after temper rolling (examples 1 and 2 of a comparison), coefficient of friction showed the very high value, and the sliding property fell. Moreover, although coefficient of friction fell a little in the case (examples 3-9 of a comparison) where processing conditions separate from this invention within the limits even when the above-mentioned processing was performed, the improvement effect of a sliding property was small. Furthermore, although coefficient of friction of conditions 1 fell slightly when the rate of flat part area separated from this invention within the limits (examples 1-6 of this invention) even if processing conditions were

included in this invention within the limits, coefficient of friction of conditions 2 did not fall at all, but the improvement effect of a sliding property was smaller than the examples 7-42 of this invention.

[0092] On cold rolled sheet steel of 0.8mm of [example 6] board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was changed by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, a 1.0 mols [l.] ferrous sulfate and zinc-sulfate 0.1 mol/l were contained, and the iron-zinc alloy plating bath adjusted to pH2 using the dilute sulfuric acid was produced, and whenever [place constant temperature], the solution to which the dilution ratio was changed was made to carry out predetermined time contact, and it dried in it after that.

[0093] Before the above-mentioned processing, it was immersed in the sodium-hydroxide water solution of pH12, and the oxide layer generated with heating at the time of alloying processing was removed.

[0094] Subsequently, measurement of Fe content in a plating coat, the rate of flat part area, and oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature were performed about the test specimen produced by the above-mentioned approach. Measurement of oxide layer thickness and evaluation of press-forming nature, and a coefficient-of-friction measurement test condition were carried out to the example 1 by the approach of a publication. A test result is shown in Tables 9 and 10.

[0095]

[Table 9]

試験材 No.	調質圧延後 アルカリ処理	鉄-亜鉛合金めっき浴			めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		希釈率	温度	接触時間				条件1	条件2	
1	なし	—	—	—	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	なし	—	—	—	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	なし	100倍	50°C	30秒	11.2	38	7.6	0.176	0.234	比較例3
4	なし	100倍	70°C	30秒	10.4	49	8.0	0.171	0.241	比較例4
5	なし	1000倍	70°C	30秒	9.8	40	7.7	0.173	0.231	比較例5
6	あり	10倍	50°C	30秒	11.1	58	6.4	0.169	0.238	比較例6
7	あり	20倍	50°C	30秒	11.5	51	6.8	0.175	0.232	比較例7
8	あり	50倍	50°C	30秒	11.6	50	7.4	0.174	0.234	比較例8
9	あり	100倍	20°C	30秒	10.0	50	6.9	0.175	0.229	比較例9
10	あり	100倍	30°C	30秒	9.8	46	7.1	0.177	0.236	比較例10
11	あり	100倍	40°C	30秒	9.6	49	7.3	0.171	0.241	比較例11
12	あり	100倍	50°C	30秒	9.9	10	13.4	0.165	0.239	本発明例1
13	あり	100倍	50°C	30秒	10.8	14	14.4	0.164	0.235	本発明例2
14	あり	100倍	50°C	30秒	10.1	86	16.8	0.161	0.231	本発明例3
15	あり	100倍	50°C	30秒	8.9	90	15.1	0.165	0.240	本発明例4
16	あり	100倍	50°C	10秒	10.6	54	11.1	0.132	0.227	本発明例5
17	あり	100倍	50°C	20秒	10.9	54	15.7	0.133	0.214	本発明例6
18	あり	100倍	50°C	30秒	10.9	50	16.3	0.130	0.209	本発明例7
19	あり	100倍	50°C	60秒	8.8	45	20.1	0.124	0.201	本発明例8

[0096]

[Table 10]

試験材 No.	調質圧延後 アルカリ処理	鉄-亜鉛合金めっき浴			めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		希釈率	温度	接触時間				条件1	条件2	
20	あり	100倍	70℃	10秒	9.6	34	12.7	0.138	0.221	本発明例9
21	あり	100倍	70℃	20秒	9.4	63	18.1	0.137	0.204	本発明例10
22	あり	100倍	70℃	30秒	10.6	48	23.7	0.136	0.199	本発明例11
23	あり	100倍	70℃	60秒	9.7	60	34.1	0.132	0.164	本発明例12
24	あり	100倍	100℃	10秒	8.6	53	25.1	0.132	0.198	本発明例13
25	あり	100倍	100℃	20秒	9.5	45	29.7	0.129	0.199	本発明例14
26	あり	100倍	100℃	30秒	9.8	50	34.1	0.134	0.168	本発明例15
27	あり	100倍	100℃	60秒	10.4	49	46.1	0.125	0.165	本発明例16
28	あり	1000倍	50℃	10秒	9.4	60	18.9	0.136	0.204	本発明例17
29	あり	1000倍	50℃	20秒	9.4	51	23.5	0.129	0.200	本発明例18
30	あり	1000倍	50℃	30秒	9.1	52	27.1	0.131	0.199	本発明例19
31	あり	1000倍	50℃	60秒	9.8	48	34.5	0.129	0.166	本発明例20
32	あり	1000倍	70℃	10秒	8.9	69	21.9	0.130	0.204	本発明例21
33	あり	1000倍	70℃	20秒	9.4	49	31.3	0.127	0.168	本発明例22
34	あり	1000倍	70℃	30秒	9.2	62	40.1	0.127	0.164	本発明例23
35	あり	1000倍	70℃	60秒	9.5	54	50.0	0.125	0.161	本発明例24
36	あり	1000倍	100℃	10秒	9.4	87	25.7	0.136	0.201	本発明例25
37	あり	1000倍	100℃	20秒	10.5	57	32.4	0.127	0.165	本発明例26
38	あり	1000倍	100℃	30秒	10.4	60	41.7	0.124	0.165	本発明例27
39	あり	1000倍	100℃	60秒	10.6	54	55.4	0.125	0.160	本発明例28

[0097] The iron-zinc alloy plating bath diluted with the approach shown by this invention is made to contact, as shown in Tables 9 and 10. By the case (examples 5-28 of this invention) where the surface rate of area and the oxide-film thickness of a flat part are in this invention within the limits, all of coefficient of friction of conditions 1 were very low values, further, by 20nm or more and the case of being thick, oxide-film thickness became a low value and coefficient of friction of conditions 2 also showed the still better sliding property. On the other hand, when contact into alkali treatment and the diluted iron-zinc alloy plating bath was not performed after temper rolling (examples 1 and 2 of a comparison), coefficient of friction showed the very high value, and the sliding property fell. Moreover, although coefficient of friction fell a little in the case (examples 3-11 of a comparison) where processing conditions separate from this invention within the limits even when the above-mentioned processing was performed, the improvement effect of a sliding property was small. Furthermore, although coefficient of friction of conditions 1 fell slightly when the rate of flat part area separated from this invention within the limits (examples 1-4 of this invention) even if processing conditions were included in this invention within the limits, coefficient of friction of conditions 2 did not fall at all, but the improvement effect of a sliding property was smaller than the examples 5-28 of this invention.

[0098]

[Effect of the Invention] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention has a small sliding friction at the time of press forming, even if zeta phase remains in a plating layer, and the press-forming nature which stabilized and was excellent is obtained.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline front view showing a coefficient-of-friction measuring device.

[Drawing 2] The outline perspective view showing the bead configuration and dimension in drawing 1.

[Drawing 3] The outline perspective view showing another bead configuration and dimension in drawing 1.

[Description of Notations]

1 Coefficient-of-Friction Test Sample

2 Sample Base

3 Slide Table

4 Roller

5 Slide Table Susceptor

6 Bead

7 1st Load Cell

8 2nd Load Cell

9 Rail

N A load with \*\*

F Sliding drag force

P Tension load

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12958

(P2002-12958A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 2 3 C	2/06	C 2 3 C	2/06
	2/28		2/28
	2/40		2/40

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-212591 (P2000-212591)  
(22) 出願日 平成12年7月13日 (2000.7.13)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-201708  
(32) 優先日 平成11年7月15日 (1999.7.15)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-122280 (P2000-122280)  
(32) 優先日 平成12年4月24日 (2000.4.24)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004123  
日本鋼管株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号  
(72) 発明者 平 章一郎  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(72) 発明者 杉本 芳春  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(74) 代理人 100097272  
弁理士 高野 茂

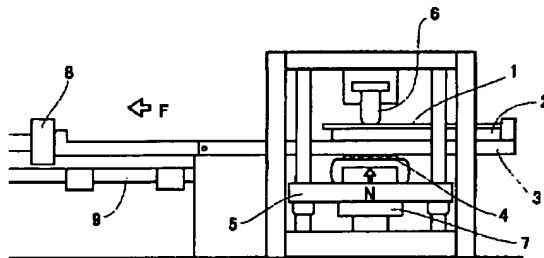
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プレス成形時の摺動性に優れた合金化溶融めっき鋼板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 鉄-亜鉛合金めっき表面に平坦部を有し、その平坦部の表層に厚さが10nm以上の酸化物層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板。また鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20~80%である。また鉄-亜鉛合金めっき層が主として $\delta$ 相からなり、また $\gamma$ 相を含んでいる。前記合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化し、調質圧延を施した後に、めっき表層に酸化物層を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄-亜鉛合金めっき表面に平坦部を有し、その平坦部の表層に厚さが10nm以上の酸化物層を有することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20～80%であることを特徴とする請求項1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 鉄-亜鉛合金めっき層が主として $\delta_1$ 相となり、また $\delta$ 相を含んでいることを特徴とする請求項1および2に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 少なくとも鋼板の片面の鉄-亜鉛合金めっき層の表層に、 $\delta$ 相が存在し、残部が $\delta_1$ 相である合金相が形成されていることを特徴とする請求項1～3に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項5】 鉄-亜鉛合金めっき層における $\delta$ 相と $\delta_1$ 相のX線回折ピーク比率（ $\delta/\delta_1$ ）が0.2以上であることを特徴とする請求項1～4に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項6】 鉄-亜鉛合金めっき層表面の $\delta$ 相面積率が10%以上であることを特徴とする請求項1～5に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項7】 請求項1～6に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化し、調質圧延を施した後に、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項8】 調質圧延を施した後に、高温の水蒸気と接触させることにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする請求項7に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項9】 調質圧延を施した後に、酸素濃度20%以上の雰囲気中で加熱することにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする請求項7に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項10】 調質圧延を施した後に、酸化剤を含有した水溶液と接触させることにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする請求項7に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項11】 調質圧延を施した後に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に水を接触せしめた直後に乾燥する処理を繰り返すことにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする請求項7に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項12】 調質圧延を施した後に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に接触せしめる水の温度が50℃以上であることを特徴とする請求項11に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項13】 調質圧延を施した後に、上記処理を3回以上繰り返すことを特徴とする請求項11および12に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項14】 調質圧延を施した後に、酸性溶液に接触させることにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする請求項7に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項15】 上記酸性溶液がpH1以上、温度50℃以上であることを特徴とする請求項14に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項16】 上記酸性溶液に接触させた後に、50℃以上の高温水で水洗することを特徴とする請求項14および15に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項17】 上記酸性溶液が、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液であることを特徴とする請求項14～16に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項18】 FeおよびZnイオンを含む酸性溶液が、FeおよびZnの硫酸塩、硝酸塩、塩化物のうちの1種もしくは2種以上を含む浴であることを特徴とする請求項17に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項19】 調質圧延を施した後に、合金化処理時に生成した酸化物層を除去することにより、表面を活性化した後、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする請求項7～18に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、プレス成形時における摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は亜鉛めっき鋼板と比較して溶接性および塗装性に優れることから、自動車車体用途を中心に広範な分野で広く利用されている。そのような用途での合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、プレス成形を施されて使用に供される。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、冷延鋼板に比べてプレス成形性が劣るという欠点を有する。これはプレス金型での合金化溶融めっき鋼板の摺動抵抗が冷延鋼板に比べて大きいことが原因である。すなわち、金型とビードでの摺動抵抗が大きい部分で合金化溶融亜鉛めっき鋼板がプレス金型に流入しにくくなり、鋼板の破断が起りやすい。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板に亜鉛めっきを施した後、加熱処理を行い、鋼板中のFeとめっき層中のZnが拡散する合金化反応が生じることにより、Fe-Zn合金相を形成させたものである。このFe-Zn合金相は、通常、 $\Gamma$ 相、 $\delta_1$ 相、 $\delta$ 相からなる皮膜であり、Fe濃度が低くなるに従い、すなわち、 $\Gamma$ 相→ $\delta_1$ 相→ $\delta$ 相の順で、硬度ならびに融点が低下する傾向がある。このため、摺動性の観点からは、高硬度で、融点が高く凝着の起こりにくい高Fe濃度の皮膜が有効であり、プレス成形性を重視する合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、皮膜中の平均Fe濃度を高めに製造されている。

【0004】しかしながら、高Fe濃度の皮膜では、めっき鋼板界面に硬くて脆いΓ相が形成されやすく加工時に、界面から剥離する現象、いわゆるパウダリングが生じ易い問題を有している。このため、特開平1-319661号公報に示されているように、摺動性と耐パウダリング性を両立するために、上層に第二層として硬質のFe系合金を電気めっきなどの手法により付与する方法がとられている。

【0005】亜鉛系めっき鋼板使用時のプレス成形性を向上させる方法としては、この他に、高粘度の潤滑油を塗布する方法が広く用いられている。しかし、この方法では、潤滑油の高粘性のために塗装工程で脱脂不良による塗装欠陥が発生したり、また、プレス時の油切れにより、プレス性能が不安定になる等の問題がある。従って、合金化溶融亜鉛めっき自身のプレス成形性が改善されることが強く要請されている。

【0006】上記の問題を解決する方法として、特開昭53-60332号公報および特開平2-190483号公報には、亜鉛系めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理、または加熱処理を施すことにより、ZnOを主体とする酸化膜を形成させて溶接性、または加工性を向上させる技術を開示している。

【0007】特開平4-88196号公報は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、リン酸ナトリウム5〜60g/lを含みpH2〜6の水溶液にめっき鋼板を浸漬するか、電解処理を行うか、または、上記水溶液を塗布することにより、P酸化物を主体とした酸化膜を形成して、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

【0008】特開平3-191093号公報は、亜鉛系めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布処理、塗布酸化処理、または加熱処理により、Ni酸化物を生成させることにより、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の先行技術を合金化溶融亜鉛めっき鋼板に適用した場合、プレス成形性の改善効果を安定して得ることはできない。本発明者らは、その原因について詳細な検討を行った結果、合金化溶融めっき鋼板はAl酸化物が存在することにより表面の反応性が劣ること、及び表面の凹凸が大きいことが原因であることを見出した。即ち、先行技術を合金化溶融めっき鋼板に適用した場合、表面の反応性が低いため、電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理及び加熱処理等を行っても、所定の皮膜を表面に形成することは困難であり、反応性の低い部分、すなわち、Al酸化物量が多い部分では膜厚が薄くなってしまう。また、表面の凹凸が大きいため、プレス成型時にプレス金型と直接接触するのは表面の凸部となるが、凸部のうち膜厚の薄い部分と金型との接触部での摺動抵抗が大きくなり、プレス成形性の改善効果が十分には得られない。

【0010】本発明は上記の問題点を改善し、プレス成形時の摺動性に優れた合金化溶融めっき鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、合金化溶融めっき鋼板表面に存在する平坦部表層の酸化物層厚さを制御することで、安定して優れたプレス成形性が得られることを知見した。

10 【0012】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の上記平坦部は、周囲と比較すると凸部として存在する。プレス成形時に実際にプレス金型と接触するのは、この平坦部が主体となるため、この平坦部における摺動抵抗を小さくすれば、プレス成形性を安定して改善することができる。この平坦部における摺動抵抗を小さくするには、めっき層と金型との凝着を防ぐのが有効であり、そのためには、めっき層の表面に、硬質かつ高融点の皮膜を形成することが有効である。この観点から検討を進めた結果、平坦部表層の酸化物層厚さを制御することが有効であり、こうして平坦部表層の酸化膜厚を制御すると、表層にどの相が存在する皮膜でもめっき層と金型の凝着が生じず、良好な摺動性を示すことを見出した。このように、表層にどの相が存在する皮膜では、Γ相の存在割合が少ないため、プレス成形時にパウダリングを生じる恐れがなく、非常に有利である。

【0013】また、このような酸化膜厚の制御には、合金化溶融亜鉛めっき鋼板上層めっきを施す際に使用されるような鉄-亜鉛合金めっき浴に無通電で浸漬し、直後に湯洗を施すことにより、めっき鋼板表面に酸化物層を均一に付与できること、前記鉄-亜鉛合金めっき浴を希釈した溶液に接触せしめることにより、めっき鋼板表面に酸化物層を均一に付与できることを見出した。さらに、検討を進めた結果、硫酸・硝酸・塩酸などの酸性溶液に接触させた場合にも同様の効果が得られることを見出した。

【0014】また、鋼板に亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化が施された合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、材質確保のために調質圧延が施される。この調質圧延時のロールとの接触により、めっき表層には平坦部が形成されるため、調質圧延後に酸化物層厚さを制御することが有効であることを見出した。

【0015】本発明は、以上の知見に基いてなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

【0016】第1発明は、鉄-亜鉛合金めっき表面に平坦部を有し、その平坦部の表層に厚さが10nm以上の酸化物層を有することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0017】第2発明は、第1発明において、鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20〜80%であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供

する。

【0018】第3発明は、第1および第2発明において、鉄-亜鉛合金めっき層が主として $\delta_1$ 相からなり、また $\delta$ 相を含んでいることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0019】第4発明は、第1～第3発明において、少なくとも鋼板の片面の鉄-亜鉛合金めっき層の表層に、 $\delta$ 相が存在し、残部が $\delta_1$ 相である合金相が形成されていることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0020】第5発明は、第1～第4発明において、鉄-亜鉛合金めっき層における $\delta$ 相と $\delta_1$ 相のX線回折ピーク比率( $\delta/\delta_1$ )が0.2以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0021】第6発明は、第1～第5発明において、鉄-亜鉛合金めっき層表面の $\delta$ 相面積率が10%以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0022】第7発明は、第1～第6発明に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化し、調質圧延を施した後に、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0023】第8発明は、第7発明において、調質圧延を施した後に、高温の水蒸気と接触させることにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0024】第9発明は、第7発明において、調質圧延を施した後に、酸素濃度20%以上の雰囲気中で加熱することにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0025】第10発明は、第7発明において、調質圧延を施した後に、酸化剤を含有した水溶液と接触させることにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0026】第11発明は、第7発明において、調質圧延を施した後に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に水を接触せしめた直後に乾燥する処理を繰り返すことにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0027】第12発明は、第11発明において、調質圧延を施した後に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に接触せしめる水の温度が50℃以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0028】第13発明は、第11および12発明において、調質圧延を施した後に、上記処理を3回以上繰り返すことを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0029】第14発明は、第7発明において、調質圧延を施した後に、酸性溶液に接触させることにより、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0030】第15発明は、第14発明において、上記酸性溶液がpH1以上、温度50℃以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0031】第16発明は、第14および15発明において、上記酸性溶液に接触させた後に、50℃以上の高温水で水洗することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0032】第17発明は、第14～16発明において、上記酸性溶液が、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0033】第18発明は、第14～17発明において、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液が、FeおよびZnの硫酸塩、硝酸塩、塩化物のうちの1種もしくは2種以上を含む浴であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0034】第19発明は、第7～18発明において、調質圧延を施した後に、合金化処理時に生成した酸化物層を除去することにより、表面を活性化した後、めっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0035】

【発明の実施の形態】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造の際には、鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後に、さらに加熱し合金化処理が施されるが、この合金化処理時の鋼板-めっき界面の反応性の差により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面には凹凸が存在する。しかしながら、合金化処理後には、通常、材質確保のために調質圧延が施され、この調質圧延時のロールとの接触により、めっき表面は平滑化され凹凸が緩和される。従って、プレス成型時には、金型がめっき表面の凸部を押しつぶすのに必要な力が低下し、摺動特性を向上させることができる。

【0036】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の平坦部は、プレス成型時に金型が直接接触する部分であるため、金型との凝着を防止する硬質かつ高融点の物質が存在することが、摺動性の向上には重要である。この点では、表層に $\delta$ 相を含まない $\delta_1$ 単相の皮膜とすると、摺動性の向上には効果的であるが、表層が完全に $\delta_1$ 相となるためには、皮膜中のFe濃度が高くなるよう合金化処理を施さなければならず、この結果、めっき-鋼板界面には、硬質で脆い $\Gamma$ 相が厚く生成し、プレス成形の際にパウダリングを生じやすい問題がある。一方、パウダリングを防止するために、 $\Gamma$ 相が薄くなるよう合金化処理を施すと、表層には $\delta$ 相が残存し、摺動性に劣る問題がある。

【0037】この観点から、本発明で用いる合金化溶融

亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜のFe濃度及びAl濃度については特に規定しないが、めっき層としては、主として $\delta_1$ 相からなり、更に $\delta$ 相を含んでいる構造が理想的である。

【0038】一方、表層に酸化物層を存在させることは、 $\delta$ 相が残存する皮膜でも、酸化物層が金型との凝着を防止するため、摺動特性の向上に有効である。更に、めっき皮膜表面に $\delta_1$ 相が存在すると、表面の反応性が高まるため、表面が $\delta_1$ 单相の場合と比較して、平坦部に効果的に酸化物層を生成させることができる。実際のプレス成形時には、表層の酸化物は摩耗し、削り取られるため、金型と被加工材の接触面積が大きい場合には、十分に厚い酸化膜の存在が必要である。めっき表面には合金化処理時の加熱により酸化物層が形成されているものの、調質圧延時のロールとの接触により大部分が破壊され、新生面が露出しているため、良好な摺動性を得るためには調質圧延以前に厚い酸化物層を形成しなければならない。また、このことを考慮に入れて、調質圧延前に厚い酸化物層を形成させたとしても、調質圧延時に生じる酸化物層の破壊を避けることはできないため、平坦部の酸化物層が不均一に存在し、良好な摺動性を安定して得ることはできない。

【0039】このため、調質圧延が施された合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特にめっき表面平坦部に、均一に酸化物層を形成する処理を施すと良好な摺動性を安定的に得ることができる。

【0040】めっき表面平坦部に酸化膜を付与する手法として、鋼板を高温の水蒸気に接触させる方法が有効である。亜鉛は、中性溶液との接触により亜鉛系酸化物を生成しやすく、高温状態では反応もすばやく進行するため、短時間で摺動性の向上に必要な酸化物層を形成させることができるためである。また、酸素濃度20%以上の雰囲気中で加熱処理を行っても、表層に酸化物層を形成させることができる。このように、水蒸気の吹き付けや加熱処理が設備上不可能な場合でも、酸化剤を含有した水溶液と接触させれば、常温程度の比較的低い温度でも酸化物層を形成させることができる。

【0041】前記手法以外に、以下の手法でめっき表面平坦部に酸化膜を付与できる。すなわち、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を水に接触せしめた直後に乾燥する処理を繰り返行くと、めっき表面平坦部に酸化物層の形成を効果的に行うことができる。この酸化物層形成メカニズムについては明確ではないが、亜鉛は、中性溶液との接触により亜鉛系酸化物を生成しやすく、さらに空気と接触させることにより酸化物の生成反応が促進されるためと考えられる。合金化溶融亜鉛めっき鋼板と接触せしめる水の温度が50℃未満であると酸化物層の生成反応が遅く、長時間接触させなければならないため、水の温度は50℃以上であることが必要である。また、水との接触と乾燥の処理の繰り返し回数が3回未満であると、めっき

表面平坦部への酸化物層の形成が十分ではなく不均一であるため、摺動性の向上を安定的に得ることが困難であることから、上記処理は3回以上繰り返行う必要がある。

【0042】また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させ、さらに湯洗・乾燥を行うことにより、めっき表面平坦部に酸化物層を形成することができる。この酸化物層形成メカニズムについては明確ではないが、以下のように考えることができる。酸性溶液に合金化溶融亜鉛めっき鋼板を接触させると、めっき表層では亜鉛の溶解が生じる。この亜鉛の溶解の際には、同時に水素の発生が生じるため、めっき表層での液のpHが上昇し、亜鉛の水酸化物が生成しやすくなる。さらに、高温水でめっき鋼板の湯洗を行うと、この水酸化物の生成反応が促進され、めっき表層に酸化物を容易に形成できるものと考えられる。

【0043】上記処理に使用する酸性溶液のpHが低すぎると、亜鉛の溶解は促進されるが、酸化物が生成しにくくなるため、pH1以上であることが必要である。一方、pHが高すぎると亜鉛溶解の反応速度が低くなるため、液のpHは5以下であることが望ましい。また、液温が50℃未満であると、亜鉛の溶解および酸化物の生成反応速度が遅くなるため、液温は50℃以上であることが必要である。同時に、湯洗に使用する高温水の温度も50℃以上であることが必要である。

【0044】上記処理に使用する酸性溶液としては、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液を使用できる。FeおよびZnイオンを含む液を使用すると、酸化処理後の摩擦係数のばらつきが減少する効果があり、またこれらはめっき皮膜に含まれている成分であるため、これらの成分がめっき表面に残っても悪影響がない。FeおよびZnイオンを含む酸性溶液として鉄-亜鉛合金めっき浴を使用することもできる。特に、上層に鉄-亜鉛の電気めっきを施すために、合金化処理後の工程に電気めっき設備を保有しているような場合には、鋼板を無通電で通板することにより同様の効果を得ることができる。FeおよびZnイオンを含む酸性溶液としては、鉄および亜鉛の硫酸塩、硝酸塩、塩化物を含有する溶液を使用することができ、液のpHが前述した範囲内に入っていればよく、その濃度には特に制限はない。

【0045】また、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液として鉄-亜鉛合金めっき浴を使用する場合には、希釈した前記液に接触させることも、めっき表面平坦部に酸化物層を形成するのに有効である。この酸化物層形成メカニズムについては明確ではないが、以下のように考えることができる。鉄-亜鉛合金めっき浴は酸性であるため、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を浸漬すると、めっき表層では亜鉛の溶解が生じる。この亜鉛の溶解の際には、同時に水素の発生が生じるため、めっき表層での液のpHが上昇し、亜鉛の水酸化物が生成しやすくなる。通常の

鉄-亜鉛合金めっき浴に接触せしめた場合には、液のpHが低いため、亜鉛めっき表層が過エッチングされるのを防止するための残存した液の除去、ならびに表層のpHをさらに上昇させ、亜鉛の水酸化物の生成を促進させる必要があるが、希釈しためっき液に接触させた場合には、液のpHが高いため、亜鉛めっき表層が過エッチングされる恐れもなく、また少量の亜鉛の溶解でもめっき表層での液のpHが容易に上昇するため、比較的容易に酸化物層を形成できる利点がある。液の希釈率は、過エッチングを防止する観点から100倍以上であることが必要であるが、希釈しすぎると亜鉛の溶解反応が生じにくくなることから10000倍以下であることが望ましい。

【0046】上記のように、酸化物層を形成する前に、表層に残存した酸化物層を除去するとより効果的である。これは、調質圧延時のロールとの接触により表層酸化物は破壊されているものの一部残存しており、表面の反応性が不均一なためである。表層に残存した酸化物層を除去する手法としては、研磨などの機械的に除去する手法や、アルカリ液に浸漬あるいはスプレーなどで処理することにより、化学的に除去する手法が考えられるが、その後の酸化処理までに表層の酸化物層が除去されていればよく、その手法に制限はない。

【0047】本発明における酸化物層とは、Zn、Fe、Al及びその他の金属元素の1種以上の酸化物及び/又は水酸化物などからなる層のことである。

【0048】ここで、表層に $\delta$ 相が残存する皮膜とは、めっき表面をSEMなどで観察を行った写真中で、 $\delta$ 相の存在を確認できる皮膜のことを示すが、次の2種類の方法で定義することができる。1つは、X線回折による方法で、めっき表面のX線回折ピークの中から、 $d=1.900$  ( $\delta$ 相)、および $d=1.990$  ( $\delta_1$ 相)に対応するピーク強度からそれぞれバックグラウンド値を引いたものの比率 ( $\delta/\delta_1$ ) の値に対して0.2以上であれば、 $\delta$ 相が残存する皮膜と考えることができる。また、めっき表面のSEM像を撮影した写真に対して、形状が柱状晶であるものを $\delta$ 相として、写真全体に対する $\delta$ 相の割合(面積率)が10%以上のものも、 $\delta$ 相が残存する皮膜と考えることができる。ただし、調圧などによりつぶされた部分が、めっき表面に存在する場合は、形状より判断することが困難であるため、このような部分はあらかじめ除外して面積率の計算を行うこととする。 $\delta$ 相が残存する皮膜は、上記いずれの方法でも見極めることができるが、 $\delta/\delta_1$ が0.2未満、もしくは $\delta$ 相の面積率が10%未満の皮膜では、部分的に $\delta$ 相の存在が確認されることもあるが、ほぼ全体が $\delta_1$ 相の皮膜であるため、 $\delta$ 相が残存する皮膜と比較すると、金型との凝着が防止され、摺動性は向上するものの、逆に耐バウダリング性に劣ることが考えられる。

【0049】めっき表層の平坦部における酸化物層の厚さを10nm以上とすることにより、良好な摺動性を示す合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られるが、酸化物層の厚さ

を20nm以上とするとより効果的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。一方、酸化物層の厚さの上限は特に設けないが、200nmを超えると表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm以下とするのが望ましい。

【0050】なお、平坦部表面の酸化物層の厚さは、Arイオンスパッタリングと組み合わせたオージェ電子分光(AES)により求めることができる。この方法においては、所定厚さまでスパッタした後、測定対象の各元素のスペクトル強度から相対感度因子補正により、その深さでの組成を求めることができる。酸化物または水酸化物に起因するOの含有率は、ある深さで最大値となった後(これが最表層の場合もある)、減少し、一定となる。Oの含有率が最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとする。

【0051】ここで、めっき表面における平坦部の面積率は、20~80%とするのが望ましい。20%未満では、平坦部を除く部分(凹部)での金型との接触面積が大きくなり、実際に金型に接触する面積のうち、酸化物厚さを確実に制御できる平坦部の面積率が小さくなるため、プレス成形性の改善効果が小さくなる。また、平坦部を除く部分は、プレス成型時にプレス油を保持する役割を持つ。従って、平坦部を除く部分の面積率が20%未満になると(平坦部の面積率が80%を超えると)プレス成形時に油切れを起こしやすくなり、プレス成形性の改善効果が小さくなる。

【0052】なお、めっき表面の平坦部は、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡等で表面を観察することで容易に識別可能である。めっき表面における平坦部の面積率は、上記顕微鏡写真を画像解析することにより求めることができる。

【0053】本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに關しては、めっき浴中にAlが添加されていることが必要であるが、Al以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Alの他に、Pb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Li、Cuなどが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0054】また、酸化処理などに使用する処理液中に不純物が含まれることにより、S、N、P、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Siなどが酸化物層中に取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0055】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

(実施例1) 板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき法によりめっき付着量60g/m<sup>2</sup>、所定のFe濃度のめっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面に

## 11

おける平坦部の面積率を変化させた。引き続き、平坦部の表層に酸化物層を形成するために次の2種類の処理を行った。

【0056】(形成方法A) 上記合金化溶融亜鉛めっき鋼板をpH3の硫酸酸性の過酸化水素水溶液に浸漬。温度50℃。過酸化水素の濃度を種々変化させて平坦部における酸化物層の厚さを調整。

【0057】(形成方法B) 上記合金化溶融亜鉛めっき鋼板をpH2の硫酸酸性の硝酸ナトリウム水溶液に浸漬し、陰極電解。温度50℃。電流密度と通電時間を種々変化させて平坦部における酸化物層の厚さを調整。

【0058】次いで、以上の様に作製した供試体について、めっき皮膜中のFe濃度、平坦部の面積率、酸化物層厚さの測定及びプレス成形性試験を行なった。平坦部の酸化物層厚さの測定、プレス成形性試験は次のようにして行った。

【0059】(1)酸化物層の厚さ測定

オージェ電子分光(AES)により、平坦部の各元素の含有率(at%)を測定し、引き続き所定の深さまでArスパッタリングした後、AESによりめっき皮膜中の各元素の含有率の測定を行い、これを繰り返すことにより、深さ方向の各元素の組成分布を測定した。酸化物、水酸化物に起因するOの含有率はある深さで最大となった後、減少し一定となる。Oの含有率が、最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとした。任意に選んだ複数箇所(n=3)の平坦部の酸化物の厚さを測定し、その平均値を求めた。なお、予備処理として30秒のArスパッタリングを行って、供試材表面のコンタミネーションレイヤーを除去した。

【0060】(2)プレス成形性評価試験(摩擦係数測定試験)

プレス成形性を評価するために、各供試材の摩擦係数を以下のようにして測定した。

【0061】図1は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。同図に示すように、供試材から採取した摩擦

## 12

係数測定用試料1が試料台2に固定され、試料台2は、水平移動可能なスライドテーブル3の上面に固定されている。スライドテーブル3の下面には、これに接したローラ4を有する上下動可能なスライドテーブル支持台5が設けられ、これを押上げることにより、ビード6による摩擦係数測定用試料1への押付荷重Nを測定するための第1ロードセル7が、スライドテーブル支持台5に取付けられている。上記押付力を作用させた状態でスライドテーブル3を水平方向へ移動させるための摺動抵抗Fを測定するための第2ロードセル8が、スライドテーブル3の一方の端部に取付けられている。なお、潤滑油として、日本パーカライジング社製ノックスラスト550HNを試料1の表面に塗布して試験を行った。

【0062】図2, 3は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。ビード6の下面が試料1の表面に押し付けられた状態で摺動する。図2に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ12mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ3mmの平面を有する。図3に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ69mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ60mmの平面を有する。

【0063】摩擦係数測定試験は下に示す2条件で行った。

(条件1) 図2に示すビードを用い、押し付け荷重N: 400 kgf、試料の引き抜き速度(スライドテーブル3の水平移動速度): 100cm/minとした。

(条件2) 図3に示すビードを用い、押し付け荷重N: 400 kgf、試料の引き抜き速度(スライドテーブル3の水平移動速度): 20cm/minとした。

【0064】供試材とビードとの間の摩擦係数 $\mu$ は、式:  $\mu = F/N$ で算出した。試験結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

13				14			
供試体No.	酸化物層の 形成方法	めっきのFe濃度 (wt%)	平坦部の酸化物層厚さ (nm)	平坦部の面積率 (%)	摩擦係数		
					条件1	条件2	
発明例	1	A	10.3	16	2	0.153	0.183
	2	A	10.5	35	6	0.135	0.181
	3	A	10.2	28	10	0.135	0.181
	4	A	9.4	29	22	0.134	0.168
	5	A	11.2	22	38	0.136	0.168
	6	A	11.6	40	59	0.133	0.160
	7	A	10.8	16	80	0.150	0.159
	8	A	8.9	18	85	0.153	0.181
	9	A	13.0	26	100	0.138	0.187
	10	A	11.9	13	60	0.158	0.169
	11	A	9.0	14	55	0.153	0.165
	12	B	8.2	22	50	0.138	0.161
	13	B	10.6	68	55	0.133	0.162
	14	B	10.4	120	45	0.132	0.161
	15	B	12.5	220	50	0.132	0.162
	16	B	12.4	11	85	0.154	0.184
	17	B	11.0	13	14	0.155	0.181
比較例	1	処理なし	11.8	-	調質圧延なし	0.184	0.245
	2	処理なし	11.5	7	45	0.178	0.226
	3	A	9.8	9	42	0.171	0.214

【0066】表1の試験結果から、下記事項が明らかである。

(1) 比較例1は、調質圧延を施されていない合金化溶融亜鉛めっき鋼板の例であり、摩擦係数が高い。

(2) 比較例2は、調質圧延後に酸化物の形成処理を施されていないため、酸化物の厚さが7nmと薄く、摩擦係数が高い。

(3) 比較例3は、調質圧延後に酸化物の形成処理を施されているが、平坦部における酸化物の厚さが本発明の範囲より小さいため、摩擦係数の改善効果がほとんど得られていない。

(4) 発明例1～17は、調質圧延後に酸化物の形成処理を施され、平坦部における酸化物の厚さが本発明の範囲内であり、摩擦係数は条件1で0.160以下、条件2で0.190以下に改善されている。更に、発明例4～7、10～15は平坦部の面積率が20～80%の範囲内であるため、条件2で摩擦係数の改善効果が大きく、0.170以下となっている。

【0067】(実施例2) 板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常\*

\*法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、合金化条件を変更することで表層の相比率を変化させ、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、平坦部の表層に酸化物層を形成させるために実施例1に記載した2種類の酸化処理（形成方法A,B）を行った。また上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0068】次いで、上記方法で作製した供試材について、めっき皮膜中のFe含有率、 $\delta$ 値、 $\delta$ 相面積率、平坦部面積率、酸化物層厚さの測定およびプレス成形性の評価を行った。酸化物層の厚さの測定およびプレス成形性の評価は実施例1に記載した方法で行った。試験結果を表2に示す。

【0069】

【表2】



試験材 No.	酸化物層 形成方法	調質圧延後 アルカリ処理	めっき層 めっき量 (g/m <sup>2</sup> )	めっき層中 Fe濃度(wt%)	$\zeta/\delta$	平坦部の 面積率(%)	平坦部の 酸化膜厚(nm)	摩擦係数		備考
								条件1	条件2	
1	処理なし	なし	39.4	8.7	0.389	34.8	—	0.194	0.258	比較例1
2	処理なし	なし	43.5	8.8	0.422	36.8	6.2	0.188	0.244	比較例2
3	A	なし	42.2	8.8	0.353	26.5	7.5	0.192	0.230	比較例3
4	B	なし	48.8	9.4	0.390	24.8	7.9	0.190	0.239	比較例4
5	A	あり	41.5	8.5	0.304	38.8	12.6	0.165	0.233	本発明例1
6	B	あり	39.6	9.2	0.362	37.3	19.5	0.168	0.244	本発明例2
7	A	あり	42.6	7.6	0.637	28.8	13.1	0.167	0.236	本発明例3
8	B	あり	57.4	9.0	0.637	36.8	15.5	0.168	0.241	本発明例4
9	A	あり	46.1	7.9	0.427	40.8	16.5	0.139	0.231	本発明例5
10	A	あり	47.6	8.4	0.501	30.8	15.3	0.141	0.234	本発明例6
11	A	あり	39.1	8.6	0.225	22.0	14.7	0.142	0.229	本発明例7
12	B	あり	40.4	8.6	0.418	24.5	13.4	0.141	0.241	本発明例8
13	B	あり	43.1	8.4	0.381	18.5	17.1	0.139	0.237	本発明例9
14	B	あり	41.0	9.6	0.260	41.5	15.4	0.140	0.235	本発明例10
15	A	あり	43.5	9.7	0.284	27.3	30.5	0.135	0.173	本発明例11
16	A	あり	50.3	9.5	0.224	27.3	34.3	0.134	0.172	本発明例12
17	A	あり	40.6	9.0	0.282	26.3	31.5	0.128	0.164	本発明例13
18	A	あり	40.2	9.5	0.399	33.0	33.0	0.124	0.176	本発明例14
19	A	あり	42.4	8.4	0.530	24.3	51.8	0.125	0.178	本発明例15
20	A	あり	46.5	8.2	0.442	30.8	82.6	0.125	0.171	本発明例16
21	A	あり	44.0	8.7	0.428	27.0	167.5	0.126	0.165	本発明例17
22	B	あり	47.9	9.4	0.314	26.8	48.1	0.124	0.166	本発明例18
23	B	あり	44.2	8.8	0.316	30.3	52.8	0.125	0.166	本発明例19
24	B	あり	40.3	8.4	0.401	19.4	44.4	0.131	0.162	本発明例20
25	B	あり	39.9	8.5	0.285	17.9	47.8	0.127	0.166	本発明例21
26	B	あり	41.9	9.2	0.315	16.5	82.8	0.133	0.169	本発明例22
27	B	あり	43.7	9.4	0.288	24.5	112.5	0.132	0.169	本発明例23
28	B	あり	48.8	9.6	0.315	32.5	126.5	0.129	0.162	本発明例24

【0070】表2に示すように、表層の酸化膜厚、表層の平坦部面積率が本発明範囲内にある場合（本発明例5～24）には、 $\zeta/\delta$ 値、 $\zeta$ 相面積率が高く、明らかに表層に $\zeta$ 相が存在する皮膜でも、条件1の摩擦係数はすべて非常に低い値であり、さらに、酸化膜厚が20nm以上と厚い場合（本発明例11～24）には、条件2の摩擦係数も低い値となり、さらに良好な摺動特性を示した。これに対して、表層の酸化膜厚が本発明範囲をはずれる比較例（比較例1～4）は、いずれの摩擦係数も高い値を示し、摺動特性は低下した。一方、表層の酸化膜厚が本発明範囲に含まれていても、平坦部面積率が本発明範囲内をはずれる場合（本発明例1～4）は、条件1の摩擦係数がわずかに低下したが、条件2の摩擦係数はまったく低下せず、摺動特性の改善効果はなかった。

【0071】〔実施例3〕板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延\*50

\*を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、平坦部の表層に酸化物層を形成させるために次の3種類の酸化処理を行った。

【0072】（形成方法1）上記合金化溶融亜鉛めっき鋼板に、100℃の水蒸気を吹き付けた。この際、吹き付け時間を種々変化させて平坦部における酸化物層の厚さを調整した。

【0073】（形成方法2）上記合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、250℃、酸素濃度40%の雰囲気中で加熱処理を行った。この際、加熱時間を種々変化させて平坦部における酸化物層の厚さを調整した。

【0074】（形成方法3）上記合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、50℃、pH3の硫酸酸性の過酸化水素水溶液に浸漬した。この際、過酸化水素の濃度を種々変化させて平坦部における酸化物層の厚さを調整した。

【0075】上記酸化処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0076】次いで、上記方法で作製した供試材について、めっき皮膜中のFe含有率、平坦部面積率、酸化物層\*

\*厚さの測定およびプレス成形性の評価を行った。酸化物層の厚さの測定およびプレス成形性の評価は実施例1に記載した方法で行った。試験結果を表3および4に示す。

【0077】

【表3】

試験材No.	酸化物層 形成方法	調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
						条件1	条件2	
1	処理なし	なし	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	処理なし	なし	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	1	なし	11.2	38	8.1	0.178	0.230	比較例3
4	2	なし	10.4	49	7.9	0.173	0.239	比較例4
5	3	なし	9.8	40	7.4	0.175	0.233	比較例5
6	1	あり	9.9	10	12.6	0.164	0.244	本発明例1
7	2	あり	10.5	15	19.5	0.167	0.236	本発明例2
8	3	あり	10.6	14	22.4	0.163	0.241	本発明例3
9	1	あり	10.1	86	13.1	0.163	0.231	本発明例4
10	2	あり	8.9	90	15.5	0.166	0.234	本発明例5
11	3	あり	9.9	82	18.3	0.160	0.229	本発明例6
12	1	あり	11.5	51	16.5	0.132	0.241	本発明例7
13	2	あり	11.6	50	15.3	0.133	0.237	本発明例8
14	3	あり	10.0	50	14.7	0.130	0.235	本発明例9
15	1	あり	9.8	46	25.1	0.124	0.200	本発明例10
16	2	あり	11.1	58	24.8	0.132	0.195	本発明例11
17	3	あり	10.6	54	22.4	0.129	0.193	本発明例12

【0078】

※ ※【表4】

試験材No.	酸化物層 形成方法	調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
						条件1	条件2	
18	1	あり	10.9	54	31.0	0.134	0.176	本発明例13
19	1	あり	10.9	50	32.5	0.125	0.178	本発明例14
20	1	あり	8.8	45	46.2	0.136	0.171	本発明例15
21	1	あり	8.6	53	51.3	0.127	0.165	本発明例16
22	1	あり	9.5	45	62.2	0.124	0.166	本発明例17
23	1	あり	9.8	50	82.4	0.125	0.166	本発明例18
24	1	あり	10.4	49	125	0.136	0.162	本発明例19
25	2	あり	9.4	67	33.4	0.127	0.176	本発明例20
26	2	あり	10.5	67	30.6	0.133	0.179	本発明例21
27	2	あり	10.4	60	45.9	0.132	0.169	本発明例22
28	2	あり	10.6	54	53.3	0.129	0.162	本発明例23
29	2	あり	10.6	58	68.1	0.128	0.166	本発明例24
30	2	あり	9.3	58	81.0	0.131	0.168	本発明例25
31	2	あり	9.5	63	146	0.129	0.165	本発明例26
32	3	あり	10.4	65	38.1	0.128	0.177	本発明例27
33	3	あり	9.6	64	34.5	0.126	0.175	本発明例28
34	3	あり	10.2	38	42.5	0.131	0.169	本発明例29
35	3	あり	9.8	66	56.1	0.131	0.164	本発明例30
36	3	あり	10.2	59	60.3	0.129	0.170	本発明例31
37	3	あり	9.6	55	82.7	0.136	0.171	本発明例32
38	3	あり	10.4	56	131	0.127	0.166	本発明例33

【0079】表3および4に示すように、前処理として表層残存酸化物をアルカリ処理により除去し、本発明で示した方法で酸化物層を形成し、表層の平坦部の面積率および酸化膜厚が本発明範囲内にある場合（本発明例7～33）では、条件1の摩擦係数はすべて非常に低い値であり、さらに、酸化膜厚が20nm以上と厚い場合（本発明例10～33）では、条件2の摩擦係数も低い値となり、さらに良好な摺動特性を示した。これに対して、アルカリ処理、および酸化処理を施さない場合（比較例1, 2）は、摩擦係数は非常に高い値を示し、摺動特性は低下した。また、酸化処理を施した場合でも表層の酸化膜厚が本発明範囲内をはずれる場合（比較例3～5）では、摩擦係数は若干低下するものの、摺動特性の改善効果は小さかった。さらに、酸化処理を施し表層の酸化膜厚が本発明範囲内に含まれていても、平坦部面積率が本発明範囲内を★50

★はずれる場合（本発明例1～6）には、条件1の摩擦係数がわずかに低下したが、条件2の摩擦係数はまったく低下せず、摺動特性の改善効果は本発明例7～33より小さかった。

【0080】[実施例4] 板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、所定温度のろ過水に5秒間鋼板をスプレーした直後に乾燥する処理を、所定回数繰り返すことにより、平坦部の表層に酸化物層を形成した。

【0081】上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0082】次いで、上記方法で作製した供試材につい

て、めっき皮膜中のFe含有率、平坦部面積率、酸化物層厚さの測定およびプレス成形性の評価を行った。酸化物層の厚さの測定およびプレス成形性の評価、摩擦係数測定試験条件は、実施例1に記載の方法で行った。試験結

\* 果を表5および6に示す。

【0083】

【表5】

試験村No.	水接触・乾燥処理		調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
	水温	繰り返し回数					条件1	条件2	
1	処理なし		なし	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	処理なし		なし	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	50℃	3回	なし	11.2	38	7.6	0.176	0.234	比較例3
4	50℃	5回	なし	10.4	49	7.5	0.171	0.241	比較例4
5	50℃	10回	なし	9.8	40	7.6	0.173	0.231	比較例5
6	30℃	3回	あり	11.1	58	6.1	0.169	0.238	比較例6
7	30℃	5回	あり	11.5	51	6.9	0.175	0.232	比較例7
8	30℃	10回	あり	11.6	50	7.4	0.174	0.234	比較例8
9	50℃	1回	あり	10.0	50	8.9	0.166	0.229	比較例9
10	50℃	2回	あり	9.8	46	9.6	0.164	0.236	比較例10
11	50℃	3回	あり	9.9	10	13.1	0.167	0.241	本発明例1
12	50℃	5回	あり	10.5	15	22.5	0.164	0.233	本発明例2
13	50℃	10回	あり	10.6	14	32.2	0.165	0.138	本発明例3
14	50℃	3回	あり	10.1	86	12.6	0.167	0.233	本発明例4
15	50℃	5回	あり	8.9	90	18.5	0.164	0.227	本発明例5
16	50℃	10回	あり	9.9	82	36.8	0.165	0.228	本発明例6
17	50℃	3回	あり	10.6	54	11.4	0.132	0.224	本発明例7
18	50℃	5回	あり	10.9	54	21.3	0.133	0.209	本発明例8
19	50℃	10回	あり	10.9	50	34.5	0.130	0.174	本発明例9
20	50℃	20回	あり	8.8	45	41.6	0.124	0.166	本発明例10

【0084】

※20※【表6】

試験村No.	水接触・乾燥処理		調質圧延後 アルカリ処理	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
	水温	繰り返し回数					条件1	条件2	
21	60℃	3回	あり	9.6	34	13.4	0.138	0.221	本発明例11
22	60℃	5回	あり	9.4	63	22.1	0.137	0.205	本発明例12
23	60℃	10回	あり	10.6	46	30.4	0.136	0.175	本発明例13
24	60℃	20回	あり	9.7	60	42.2	0.132	0.164	本発明例14
25	70℃	3回	あり	8.6	53	16.7	0.132	0.221	本発明例15
26	70℃	5回	あり	9.5	45	25.9	0.129	0.205	本発明例16
27	70℃	10回	あり	9.8	50	37.9	0.134	0.171	本発明例17
28	70℃	20回	あり	10.4	49	49.1	0.125	0.163	本発明例18
29	80℃	3回	あり	9.4	60	19.1	0.136	0.209	本発明例19
30	80℃	5回	あり	9.4	51	28.1	0.129	0.198	本発明例20
31	80℃	10回	あり	9.1	52	39.5	0.131	0.168	本発明例21
32	80℃	20回	あり	8.8	48	45.1	0.129	0.165	本発明例22
33	90℃	3回	あり	8.9	69	20.3	0.130	0.199	本発明例23
34	90℃	5回	あり	9.4	49	30.9	0.127	0.177	本発明例24
35	90℃	10回	あり	9.2	82	39.7	0.127	0.170	本発明例25
36	90℃	20回	あり	9.5	54	50.4	0.125	0.163	本発明例26
37	100℃	3回	あり	9.4	87	26.5	0.136	0.200	本発明例27
38	100℃	5回	あり	10.5	57	34.1	0.127	0.177	本発明例28
39	100℃	10回	あり	10.4	60	43.7	0.124	0.165	本発明例29
40	100℃	20回	あり	10.8	54	55.4	0.125	0.161	本発明例30

【0085】表5および6に示すように、前処理として表層残存酸化物をアルカリ処理により除去し、本発明で示した方法で酸化物層を形成し、表層の平坦部の面積率および酸化膜厚が本発明範囲内にある場合（本発明例7～30）では、条件1の摩擦係数はすべて非常に低い値であり、さらに、酸化膜厚が20nm以上と厚い場合では、条件2の摩擦係数も低い値となり、さらに良好な摺動特性を示した。これに対して、アルカリ処理、および調質圧延後に水への接触・乾燥の繰り返しを行わない場合（比較例1, 2）は、摩擦係数は非常に高い値を示し、摺動特性は低下した。また、上記処理を施した場合でも処理条件が本発明範囲内をはずれる場合（比較例3～10）では、摩擦係数は若干低下するものの、摺動特性の改善効果は小さかった。さらに、処理条件が本発明範囲内に含まれていても、平坦部面積率が本発明範囲内をはずれる場合★50

★（本発明例1～6）には、条件1の摩擦係数がわずかに低下したが、条件2の摩擦係数はまったく低下せず、摺動特性の改善効果は本発明例7～30より小さかった。

【0086】[実施例5] 板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた後、引き続き、所定温度、所定pHの硫酸酸性溶液中へ浸漬処理を行った。また、一部、硫酸第一鉄1.0mol/l、硫酸亜鉛0.1mol/lを含有する鉄-亜鉛合金めっき浴中への浸漬処理も行った。なお、めっき浴のpH調整には希硫酸を使用した。

【0087】上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0088】次いで、上記方法で作製した供試材について、めっき皮膜中のFe含有率、平坦部面積率、酸化物層厚さの測定およびプレス成形性の評価を行った。酸化物層の厚さの測定およびプレス成形性の評価、摩擦係数測\*

\* 定試験条件は、実施例1に記載の方法で行った。試験結果を表7および8に示す。

【0089】

【表7】

試験材 No.	調質経過後 アルカリ処理	酸性溶液			水洗 温度	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		溶液種	pH	温度					条件1	条件2	
1	なし	—	—	—	—	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	なし	—	—	—	—	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	なし	硫酸	2.0	50℃	50℃	11.2	38	7.8	0.178	0.234	比較例3
4	なし	硫酸	2.0	70℃	50℃	10.4	49	8.2	0.171	0.241	比較例4
5	なし	硫酸	2.0	70℃	70℃	9.8	40	7.9	0.173	0.231	比較例5
6	あり	硫酸	2.0	50℃	—	11.5	51	6.9	0.175	0.232	比較例6
7	あり	硫酸	0.1	50℃	50℃	11.6	50	6.1	0.174	0.234	比較例7
8	あり	硫酸	2.0	30℃	50℃	10.0	50	7.5	0.166	0.229	比較例8
9	あり	硫酸	2.0	50℃	30℃	9.8	46	8.1	0.164	0.236	比較例9
10	あり	硫酸	2.0	50℃	50℃	9.9	10	12.2	0.167	0.241	本発明例1
11	あり	硫酸	2.0	70℃	50℃	10.5	15	19.4	0.184	0.233	本発明例2
12	あり	硫酸	2.0	70℃	70℃	10.6	14	22.6	0.185	0.238	本発明例3
13	あり	硫酸	2.0	50℃	50℃	10.1	86	14.2	0.167	0.233	本発明例4
14	あり	硫酸	2.0	70℃	50℃	8.9	90	17.4	0.164	0.227	本発明例5
15	あり	硫酸	2.0	70℃	70℃	9.9	82	23.6	0.165	0.228	本発明例6
16	あり	硫酸	2.0	50℃	50℃	10.6	54	11.1	0.132	0.227	本発明例7
17	あり	硫酸	2.0	50℃	70℃	10.9	54	18.9	0.133	0.214	本発明例8
18	あり	硫酸	2.0	50℃	100℃	10.8	60	23.4	0.130	0.209	本発明例9
19	あり	硫酸	2.0	70℃	50℃	8.8	45	16.4	0.124	0.231	本発明例10
20	あり	硫酸	2.0	70℃	70℃	9.6	34	25.7	0.138	0.219	本発明例11
21	あり	硫酸	2.0	70℃	100℃	9.4	63	31.1	0.137	0.175	本発明例12
22	あり	硫酸	2.0	80℃	50℃	10.6	46	28.4	0.138	0.201	本発明例13
23	あり	硫酸	2.0	80℃	70℃	9.7	60	34.8	0.132	0.169	本発明例14
24	あり	硫酸	2.0	80℃	100℃	8.6	53	40.7	0.132	0.164	本発明例15

【0090】

※ ※【表8】

試験材 No.	調質圧延後 アルカリ処理	除注溶液			水洗 温度 (°C)	めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		溶液種	pH	温度 (°C)					条件1	条件2	
25	あり	硫酸	1.0	50°C	9.5	45	10.6	0.129	0.238	本発明例16	
26	あり	硫酸	1.0	50°C	9.8	50	18.4	0.134	0.220	本発明例17	
27	あり	硫酸	1.0	50°C	10.4	49	22.9	0.126	0.213	本発明例18	
28	あり	硫酸	1.0	70°C	9.4	60	15.9	0.136	0.225	本発明例19	
29	あり	硫酸	1.0	70°C	9.4	51	25.2	0.129	0.211	本発明例20	
30	あり	硫酸	1.0	70°C	9.1	52	30.6	0.131	0.178	本発明例21	
31	あり	硫酸	1.0	80°C	9.8	48	27.9	0.128	0.221	本発明例22	
32	あり	硫酸	1.0	80°C	8.9	69	34.3	0.130	0.171	本発明例23	
33	あり	硫酸	1.0	80°C	9.4	49	40.2	0.127	0.164	本発明例24	
34	あり	硫酸	3.0	50°C	9.2	62	24.8	0.127	0.205	本発明例25	
35	あり	硫酸	3.0	50°C	9.5	54	32.4	0.125	0.172	本発明例26	
36	あり	硫酸	3.0	70°C	9.4	67	39.8	0.138	0.188	本発明例27	
37	あり	硫酸	3.0	70°C	10.5	57	30.1	0.127	0.178	本発明例28	
38	あり	硫酸	3.0	70°C	10.4	60	41.3	0.124	0.164	本発明例29	
39	あり	硫酸	3.0	80°C	10.8	54	50.9	0.125	0.161	本発明例30	
40	あり	硫酸	3.0	80°C	10.2	44	33.8	0.134	0.167	本発明例31	
41	あり	硫酸	3.0	80°C	9.6	49	45.7	0.129	0.164	本発明例32	
42	あり	硫酸	3.0	80°C	8.9	63	54.6	0.128	0.162	本発明例33	
43	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	50°C	9.1	38	11.9	0.130	0.221	本発明例34	
44	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	50°C	9.2	48	19.7	0.129	0.210	本発明例35	
45	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	50°C	100°C	8.8	64	24.2	0.138	0.211	本発明例36
46	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	70°C	50°C	9.4	51	17.2	0.133	0.209	本発明例37
47	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	70°C	70°C	10.8	58	28.5	0.132	0.212	本発明例38
48	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	70°C	100°C	12.3	48	31.9	0.136	0.168	本発明例39
49	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	80°C	50°C	11.0	61	29.2	0.130	0.181	本発明例40
50	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	80°C	70°C	10.8	52	35.6	0.134	0.176	本発明例41
51	あり	Fe-Znめっき溶	2.0	80°C	100°C	10.7	55	41.5	0.132	0.189	本発明例42

【0091】表7および8に示すように、本発明で示した方法で酸性溶液中に浸漬し、表層の平坦部の面積率および酸化膜厚が本発明範囲内にある場合（本発明例7～42）では、条件1の摩擦係数はすべて非常に低い値であり、さらに、酸化膜厚が20nm以上と厚い場合では、条件2の摩擦係数も低い値となり、さらに良好な摺動特性を示した。これに対して、調質圧延後に、アルカリ処理、酸性溶液への浸漬処理、高温水による水洗を行わない場合（比較例1, 2）は、摩擦係数は非常に高い値を示し、摺動特性は低下した。また、上記処理を施した場合でも処理条件が本発明範囲内をはずれる場合（比較例3～9）では、摩擦係数は若干低下するものの、摺動特性の改善効果は小さかった。さらに、処理条件が本発明範囲内に含まれていても、平坦部面積率が本発明範囲内をはずれる場合（本発明例1～6）には、条件1の摩擦係数がわずかに低下したが、条件2の摩擦係数はまったく低下せ

\* ず、摺動特性の改善効果は本発明例7～42より小さかった。

【0092】[実施例6] 板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、硫酸第一鉄1.0mol/l、硫酸亜鉛0.1mol/lを含有し、希硫酸を用いてpH2に調整した鉄-亜鉛合金めっき浴を作製し、その後、希釈率を変化させた溶液に、所定温度、所定時間接触させ乾燥した。

【0093】上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0094】次いで、上記方法で作製した供試材について、めっき皮膜中のFe含有率、平坦部面積率、酸化物層厚さの測定およびプレス成形性の評価を行った。酸化物

層の厚さの測定およびプレス成形性の評価、摩擦係数測定試験条件は、実施例1に記載の方法で行った。試験結果を表9および10に示す。

\*【0095】

【表9】

果を表9および10に示す。

\*

試験材 No.	調質圧延後 アルカリ処理	鉄-亜鉛合金めっき浴			めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		希釈率	温度	接触時間				条件1	条件2	
1	なし	—	—	—	9.9	0	—	0.185	0.258	比較例1
2	なし	—	—	—	9.5	43	6.2	0.180	0.244	比較例2
3	なし	100倍	50℃	30秒	11.2	38	7.6	0.176	0.234	比較例3
4	なし	100倍	70℃	30秒	10.4	49	8.0	0.171	0.241	比較例4
5	なし	1000倍	70℃	30秒	9.8	40	7.7	0.173	0.231	比較例5
6	あり	10倍	50℃	30秒	11.1	58	6.4	0.169	0.238	比較例6
7	あり	20倍	50℃	30秒	11.5	51	6.8	0.175	0.232	比較例7
8	あり	50倍	50℃	30秒	11.6	50	7.4	0.174	0.234	比較例8
9	あり	100倍	20℃	30秒	10.0	50	6.9	0.175	0.229	比較例9
10	あり	100倍	30℃	30秒	9.8	46	7.1	0.177	0.236	比較例10
11	あり	100倍	40℃	30秒	9.6	49	7.3	0.171	0.241	比較例11
12	あり	100倍	50℃	30秒	9.9	10	13.4	0.165	0.239	本発明例1
13	あり	100倍	50℃	30秒	10.6	14	14.4	0.164	0.235	本発明例2
14	あり	100倍	50℃	30秒	10.1	86	16.8	0.161	0.231	本発明例3
15	あり	100倍	50℃	30秒	8.9	90	15.1	0.165	0.240	本発明例4
16	あり	100倍	50℃	10秒	10.6	54	11.1	0.132	0.227	本発明例5
17	あり	100倍	50℃	20秒	10.9	54	15.7	0.133	0.214	本発明例6
18	あり	100倍	50℃	30秒	10.9	50	16.3	0.130	0.209	本発明例7
19	あり	100倍	50℃	60秒	8.8	45	20.1	0.124	0.201	本発明例8

【0096】

※ ※【表10】

試験材 No.	調質圧延後 アルカリ処理	鉄-亜鉛合金めっき浴			めっき層中Fe濃度 (wt%)	平坦部の面積率 (%)	平坦部酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		備考
		希釈率	温度	接触時間				条件1	条件2	
20	あり	100倍	70℃	10秒	9.6	34	12.7	0.138	0.221	本発明例9
21	あり	100倍	70℃	20秒	9.4	63	18.1	0.137	0.204	本発明例10
22	あり	100倍	70℃	30秒	10.6	46	23.7	0.136	0.199	本発明例11
23	あり	100倍	70℃	60秒	9.7	60	34.1	0.132	0.164	本発明例12
24	あり	100倍	100℃	10秒	8.6	53	25.1	0.132	0.198	本発明例13
25	あり	100倍	100℃	20秒	9.5	45	29.7	0.129	0.199	本発明例14
26	あり	100倍	100℃	30秒	9.8	50	34.1	0.134	0.168	本発明例15
27	あり	100倍	100℃	60秒	10.4	49	46.1	0.125	0.165	本発明例16
28	あり	1000倍	50℃	10秒	9.4	60	18.9	0.136	0.204	本発明例17
29	あり	1000倍	50℃	20秒	9.4	51	23.5	0.129	0.200	本発明例18
30	あり	1000倍	50℃	30秒	9.1	52	27.1	0.131	0.199	本発明例19
31	あり	1000倍	50℃	60秒	9.8	48	34.5	0.129	0.166	本発明例20
32	あり	1000倍	70℃	10秒	8.9	69	21.9	0.130	0.204	本発明例21
33	あり	1000倍	70℃	20秒	9.4	49	31.3	0.127	0.168	本発明例22
34	あり	1000倍	70℃	30秒	9.2	62	40.1	0.127	0.164	本発明例23
35	あり	1000倍	70℃	60秒	9.5	54	50.0	0.125	0.161	本発明例24
36	あり	1000倍	100℃	10秒	9.4	67	25.7	0.136	0.201	本発明例25
37	あり	1000倍	100℃	20秒	10.5	57	32.4	0.127	0.165	本発明例26
38	あり	1000倍	100℃	30秒	10.4	60	41.7	0.124	0.165	本発明例27
39	あり	1000倍	100℃	60秒	10.6	54	55.4	0.125	0.160	本発明例28

【0097】表9および10に示すように、本発明で示した方法で希釈した鉄-亜鉛合金めっき浴に接触させ、表層の平坦部の面積率および酸化膜厚が本発明範囲内にある場合（本発明例5～28）では、条件1の摩擦係数はすべて非常に低い値であり、さらに、酸化膜厚が20nm以上と厚い場合では、条件2の摩擦係数も低い値となり、さらに良好な摺動特性を示した。これに対して、調質圧延後に、アルカリ処理、希釈した鉄-亜鉛合金めっき浴中への接触を行わない場合（比較例1、2）は、摩擦係数は非常に高い値を示し、摺動特性は低下した。また、上記処理を施した場合でも処理条件が本発明範囲内をはずれる場合（比較例3～11）では、摩擦係数は若干低下するものの、摺動特性の改善効果は小さかった。さらに、処理条件が本発明範囲内に含まれていても、平坦部面積率が本発明範囲内をはずれる場合（本発明例1～4）には、条件1の摩擦係数がわずかに低下したが、条件2の摩擦係数★50

★はまったく低下せず、摺動特性の改善効果は本発明例5～28より小さかった。

【0098】

【発明の効果】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層中にと相が残存していても、プレス成形時の摺動抵抗が小さく、安定して優れたプレス成形性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】摩擦係数測定装置を示す概略正面図。

【図2】図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

【図3】図1中の別のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

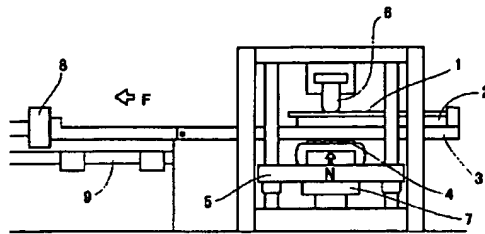
【符号の説明】

- 1 摩擦係数測定用試料
- 2 試料台
- 3 スライドテーブル

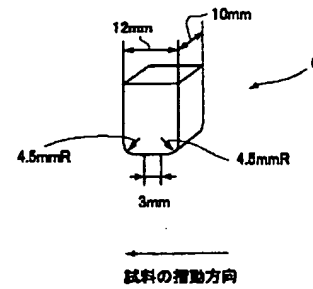
- 4 ローラ  
5 スライドテーブル支持台  
6 ビード  
7 第1ロードセル  
8 第2ロードセル

- 9 レール  
N 押付荷重  
F 摺動抵抗  
P 引張荷重

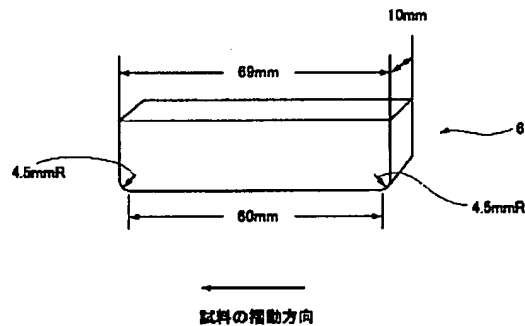
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 稲垣 淳一  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 妹川 透  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 野村 修二  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 櫻井 理孝  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

- (72)発明者 山下 正明  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 奥出 進也  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- (72)発明者 佐藤 馨  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内
- Fターム(参考) 4K027 AA05 AA22 AB02 AB28 AB36  
AB37 AB42 AB44 AC73 AC82  
AC87